Neue Heterozyklen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt
von der Philosophischen Fakultät
der
Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin

Von

Maximilian Wiernik
aus Magdeburg

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Tag der Promotion: 28. Januar 1919

Referenten: Prof. Dr. **Beckmann**
Prof. Dr. **Wichelhaus**

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 29.

Dem Andenken meines Vaters

Inhalt

Seite

A. Einleitung 7

B. Darstellung 6-gliedriger Ringsysteme, die außer einem reinen Kohlenstoffskelett je eines der Atome P, As, Sb, Bi, Si, Sn enthalten

1. Synthese:
   1) aus der Magnesiumverbindung des 1,5-Dibrom-(chlor-)pentans und den Dihalogeniden der Elemente 10
   2) aus 1,5-Dibrom(chlor)-pentan, den Dihalogeniden der Elemente und Natrium 10
2. Eigenschaften der neuen Heterozyklen 12
3. Konstitutionsbeweis 13
4. Darstellung der Ausgangsmaterialien 14
5. Darstellung der Ringsysteme:
   a) Zyklopentamethylen-phenylphosphin und Zyklopentamethylen-p-tolylphosphin 17
   b) Zyklopentamethylen-phenylarsin und Zyklopentamethylen-p-tolylarsin 22
   c) Zyklopentamethylen-phenylstibin 30
   d) Zyklopentamethylenäthyl-wismut 32
   e) Zyklopentamethylen-diäthyl- (bezw. dimethyl-) Silican 34
   f) Zyklopentamethylen-diäthyl-zinn 36

C. Anhang: Zur Kenntnis der organischen Antimonverbindungen:

I. Die Einwirkung von $SbCl_3$ auf Triphenylantimon 38

II. Die Darstellung gemischter Alkylstibine 53

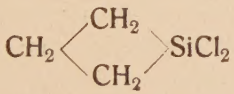
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544328_0048

A. Einleitung.

Die Lehre von den heterozyklischen Kohlenstoffverbindungen beschäftigte sich bisher mit den Elementen Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Selen als Hetero-Atomen. Man findet zwar in der Literatur zuweilen Verbindungen, die als heterozyklische angesprochen werden, tatsächlich aber durch Polymerisation oder Salzbildung zustandegekommen sind oder aus Anhydroderivaten, Laktonen, Iminen bestehen.

So ist in der älteren Literatur[1] ein siliciumhaltiger Vierring, Zyklotrimethylensiliciumdichlorid beschrieben, der bei der Einwirkung von Natriummetall auf äquimolekulare Mengen von $SiCl_4$ und Trimethylenbromid in ätherischer Lösung entstehen soll. Der Verfasser schreibt ihm die Formel



zu. Der Körper war selbst unter vermindertem Druck nicht unzersetzt flüchtig und mußte, da eine andere Reinigung unmöglich erschien, als Rohprodukt analysiert werden. Die gefundenen Analysenzahlen weichen ziemlich erheblich von den berechneten ab, so daß begründete Zweifel an der Richtigkeit der Formulierung entstehen.

Diese Eigenschaften lassen viel eher ein polymeres, etwa Dipropylendisiliciumdichlorid vermuten.

Hilpert und Grüttner[2] erhielten beim Behandeln von

1. Rep. Brit. Assoc., 1887 (Manchester), S: 661: J:, 1889, 1943;
2. B. 47, 186 (1914).

1, 5-Dibrompentan mit Natriumamalgam bei erhöhter Temperatur mehrere Quecksilberverbindungen von der empirischen Zusammensetzung $C_5H_{10}Hg$. Schon die durchweg zu hohen Werte bei der Molekulargewichtsbestimmung deuten darauf hin, daß hier keine einfachen Ringsysteme, sondern polymere vorlagen. Nach den von v. Braun aufgestellten Analogien kann des weiteren mit Bestimmtheit angenommen werden, daß der angestrebte einfache Quecksilberring eine im Vakuum und wahrscheinlich auch bei Atmosphärendruck unzersetzt siedende Flüssigkeit vom ungefähren Siedepunkt 210° darstellt, während Hilpert und Grüttner zwei kristallisierte und ein öliges, nicht zu reinigendes Produkt erhielten.

Alle diese Körper stellen keine wahren Heterozyklen dar, wenn wir darunter ein aus Kohlenstoffatomen und einem anderen Element, dem „Heteroatom", gebildetes monomolekulares, ringförmiges System verstehen, das nicht ohne weiteres aufspaltbar ist und als Muttersubstanz für Derivate dienen kann.

Die Fähigkeit eines Elementes, Kohlenstoffketten zu einem Ringe zu schließen, muß als abhängig von Größe, Energieladung und -Verteilung auf ihm betrachtet werden. Elemente, die sich in diesen Beziehungen gleichen und ähneln, werden in gleicher oder ähnlicher Weise zum Heteroatom befähigt sein können.

Ich habe es deshalb unternommen, andere Elemente als die oben genannten auf diese Fähigkeit hin zu prüfen. Es konnten damit neue Klassen von Körpern erschlossen werden, die vor allem in valenzchemischer und spannungstheoretischer Hinsicht Aufschlüsse von großer Wichtigkeit zu geben versprachen.

Wenn wir mit Nernst die spezifischen Gewichte der Atome aller Elemente als gleich betrachten, so haben wir in den Atomgewichten ein direktes Maß für die Größe der Atome. Es war also anzunehmen, daß zumindest die Ele-

mente Si, P, As analog dem S- und N-Atom den Anforderungen bezüglich der Größe entsprechen. Lediglich auf den energetischen Punkt kam es noch an. Für die Elemente der Stickstoffgruppe waren die Vorzeichen günstig. Die Tatsache, daß das Zentralatom der Trialkylphosphine, -Arsine und -Stibine unter Addition von Halogenalkylen leicht in den fünfwertigen Zustand übergeht, sowie die großen Uebereinstimmungen der Elemente in ihren anorganischen Verbindungen, legten die Annahme nahe, daß Menge und Verteilung der Energie auf ihnen von der des Stickstoffatoms nicht allzu verschieden sein kann.

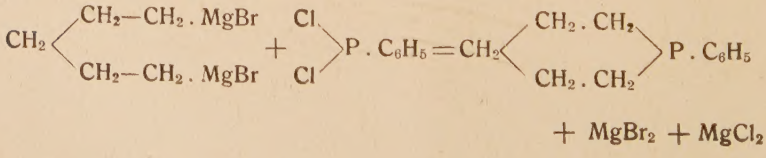
B. Darstellung 6-gliedriger Ringsysteme, die außer einem reinen Kohlenstoffskelett je eines der Atome P, As, Sb, Bi, Si, Sn enthalten.

Auf Grund der Erfahrung bei der Synthese heterozyklischer Verbindungen, daß 5- und 6-gliedrige Ringe am leichtesten und in bester Ausbeute entstehen, habe ich die Bildung 6-gliedriger Systeme angestrebt, die außer Kohlenstoff nur ein einziges anderes Atom im Ringe enthalten, über deren Konstitution und Molekulargröße also kein Zweifel bestehen kann. Um die Ergebnisse vom Standpunkt der Spannungstheorie aus beurteilen und Schlüsse über die Energieverteilung auf den ringschließenden Elementen ziehen zu können, wurden vorläufig nur die einfachsten Körper ohne Substituenten und Seitenketten dargestellt.

1.

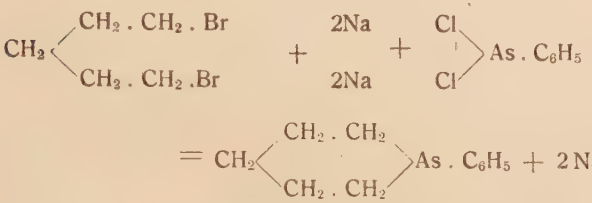
Die Synthese gelang bei den Elementen P, As, Sb, Bi, Si, Sn, und zwar nach folgenden Methoden:

1. Durch Umsetzung der Magnesiumverbindung des 1,5-Dibrom (oder -chlor) pentans mit den Halogeniden der Elemente:



$+ MgBr_2 + MgCl_2$

2. Durch Herausnahme des Halogens aus einem Gemisch von 1, 5-Dibrom(chlor)pentan und dem Halogenid mittelst Natrium:



Die dritte, bezw. vierte für den Ringschluß nicht in Betracht kommende Valenz des Phosphors usw. wurde von der Beteiligung an der Reaktion dadurch ausgeschlossen, daß Monoalkyl- bezw. Dialkyl-Dihalogenide vom Typus $Org\,Me\,Hal_2$ bezw. $Org_2\,Me\,Hal_2$ zur Verwendung gelangten. Sache einer späteren Untersuchung wird es sein, durch systematischen Aufbau von Reihen festzustellen, wie weit eine Variation des organischen Radikals aus energetischen Gründen Einfluß auf die Bildung und Beständigkeit der Ringkörper ausübt; bei den bisher untersuchten Fällen war eine Einwirkung nicht festzustellen.

Die erhaltenen Verbindungen sind also einerseits Analoga der N-substituierten Piperidine, andererseits gemischte tertiäre Phosphine, Arsine usw. Es sind mit ihnen nunmehr die sämtlichen Analoga zu dem von v. Braun[3] beschriebenen Phenylpiperidin bekannt, außer der Wismutverbindung. Ihre Reindarstellung dürfte nach dieser Methode kaum möglich sein, weil sie vermutlich nicht kristallisieren und auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt flüchtig sein wird. Ein Versuch, sie darzustellen, findet sich weiter unten. Das erheblich niedriger siedende Aethylzyklopentamethylenwismut konnte dagegen rein erhalten werden.

---

3. B. 37, 3212 (1904).

2. Eigenschaften der neuen Heterozyklen.

Die neuen Heterozyklen schließen sich in ihren Eigenschaften in weitgehendem Maße den gemischten tertiären Phosphinen, Arsinen usw. an. Sie sind farblose Flüssigkeiten bezw. Oele von mehr oder minder angenehmem Geruch, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln, besonders bei erhöhter Temperatur. Mit Halogenen, Halogenalkylen, Quecksilberalkylen usw. liefern sie in guter Ausbeute schön kristallisierende Additionsverbindungen. Die Luftbeständigkeit der Ringkörper nimmt mit erhöhter Temperatur und steigendem Atomgewicht des ringschließenden Elementes wesentlich ab. Während sich P- und Si-Ringe bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht merklich verändern, oxydiert sich der Sn- und Sb-Körper bereits in wenigen Stunden zum Oxyd. Der Bi-Ring wird schon durch Spuren von Sauerstoff getrübt und oxydiert sich lebhaft an der Luft. Bei sehr feiner Verteilung wird die Oxydation so heftig, daß Entflammung eintritt. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, bestätigt ein Vergleich der Siedepunkte die v. Braunsche Annahme[4], daß der Ersatz zweier Aethylgruppen durch eine Pentamethylengruppe den Siedepunkt der Verbindung um ca. 50° erhöht. Auch beim spez. Gewicht findet durchweg eine geringe Zunahme statt. (Tabelle 1.)

---

4. B. 47. 491 (1914).

Tabelle 1.

	Siede-punkt	Spez. Gew.		Siede-punkt	Spez. Gew.
$(C_2H_5)_2P.C_6H_5$	22 mm: 105° *)	0.9571	$(CH_2)_5P.C_6H_5$	22—24 mm: 154—155°	1.0306
$(C_2H_5)_2As.C_7H_7$	20 mm: 124°	—	$(CH_2)_5As.C_7H_7$	20 mm: 162—163°	1.2174
$(C_2H_5)_2Sb.C_6H_5$	16—18 mm: 128°	1.3487	$(CH_2)_5Sb.C_6H_5$	18—20 mm: 169—171°	1.4966
$(C_2H_5)_2Si(CH_3)_2$	760 mm: 95—96° (kor.)	0.7111	$(CH_2)_5Si(CH_3)_2$	760 mm: 133—134° unkorr.	0.8039
$(C_2H_5)_4Sn$	20 mm: 78°	1.187	$(CH_2)_5Sn(C_2H_5)_2$	20 mm: 120°	1.1956

*) In der Literatur findet sich nur der Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck angegeben.

Der Brechungsexponent (n_D) und die Dispersionsgröße (n_F-n_C) steigen, wie zu erwarten, mit dem Atomgewicht des ringschließenden Elementes.

Tabelle 2.

	n_D	$n_F - n_C$
$(CH_2)_5P.C_6H_5$	20° : 1,5886	0.02096
$(CH_2)_5As.C_6H_5$	21,4°: 1,5944	0.02167
$(CH_2)_5Sb.C_6H_5$	22,4°: 1,6203	0.02412

3. Konstitutionsbeweis.

Der Beweis, daß tatsächlich die monomolekularen 6-gliedrigen Ringsysteme vorliegen, gründet sich

1. auf die Bestimmung der Molekulargewichte durch Gefrierpunktserniedrigung von Benzol. Bei den verschiedensten Konzentrationen wurden übereinstimmend nahezu die berechneten Werte gefunden.
2. auf die erwähnten Siedepunktsanalogien.
3. auf die interessante Spaltung der Chloradditionsprodukte, die man durch Einwirkung von Chlor auf die in Lösung befindlichen Ringkörper in schönen Kristallen erhält. Bei ihrer Destillation unter vermindertem Druck wurde 1,5-Dichlorpentan, also das Ausgangsmaterial, zurückgewonnen, ein Beweis dafür, daß die Pentamethylengruppe unverändert geblieben ist. Näheres siehe im experimentellen Teil unter 5b. (Seite 20.)

4. Darstellung der Ausgangsmaterialien.

1. 1,5-Dibrom(chlor)pentan

wurde nach der einfachen wie eleganten Methode v. Brauns[5] aus Benzoylpiperidin und Phosphorpentabromid gewonnen. Die Magnesiumverbindungen sind zumeist ohne die von Hilpert und Grüttner[6] zur Erzielung besserer Ausbeuten empfohlenen Vorsichtsmaßregeln (möglichst gemäßigte Einwirkung) dargestellt, weil die angewendeten großen Mengen die Reaktionsdauer ganz unverhältnismäßig erhöht hätten. Bei Beachtung der genannten Vorschrift vermindert sich selbstverständlich die Menge des erforderlichen Dibrom(chlor)pentans. Die im experimentellen Teil in Klammern beigefügten Zahlen geben diesen Wert an, während

5. B. 37, 3210 (1904).
6. B. 47, 177 (1914).

die höheren nicht eingeklammerten Zahlen die Menge des benötigten 1, 5-Dibrompentans bei schnell verlaufender Einwirkung bezeichnen.

2. Phosphenylchlorid und p-Tolyldichlorphosphin

wurden nach den Angaben von Michaelis[7] durch 36 stündiges Kochen des Kohlenwasserstoffes mit Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid dargestellt. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in etwas abgeänderter Weise. Zunächst wurde der Kohlenwasserstoff bei gewöhnlichem Druck in Kohlensäure abdestilliert und der dickflüssige Rückstand der Destillation unter 18—20 mm Druck in Kohlensäure unterworfen, bis bei 230° Oelbadtemperatur nichts Nennenswertes mehr überging. Das Destillat wurde durch Rektifikation unter vermindertem Druck, das Tolyldichlor-phosphin außerdem durch Ausfrieren nach Michaelis gereinigt. Hierdurch wurde die von Michaelis[8] bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck beobachtete Zersetzung des Chlorphosphins durch Aluminiumchlorid vermieden und allem Anschein nach auch das Chlorphosphin aus der Aluminiumchloridverbindung größtenteils gewonnen; wenigstens übertrafen die erhaltenen Ausbeuten, besonders beim Phosphenylchlorid, die besten von Michaelis angegebenen ganz beträchtlich, obwohl nur käufliches Aluminiumchlorid zur Verwendung kam.

---

7. A. 212, S. 205.
8. A. 293, S. 199.

3. Phenyldichlorarsin, p-Tolyldichlorarsin

$C_6H_5AsCl_2$ wurde nach Michaelis[9] durch Erhitzen von $As(C_6H_5)_3$ mit $AsCl_3$ während 30 Stunden auf 250—260° dargestellt; $p\text{-}C_7H_7AsCl_2$ ebenfalls nach Michaelis[10] durch Erhitzen von 1 T. $As(p\text{-}C_7H_7)_3$ mit 10 T. $AsCl_3$ während 60 Stunden auf 230—240°.

4. Phenyldichlorstibin.

Da sich die Literaturangaben über die Einwirkung von Antimonchlorid auf Triphenylantimon vollkommen widersprachen, habe ich zunächst diese Reaktion aufzuklären versucht. Aus dispositions-technischen Gründen lasse ich die Ergebnisse ihres Umfanges wegen als Anhang folgen.

5. Aethyl- bezw. Phenylwismutdibromid.

Durch Eintropfenlassen von Aethylmagnesiumbromid in $BiBr_3$, beides in absolut ätherischer Lösung, wurde ein gelber Niederschlag von $C_2H_5BiBr_2$ erhalten. Näheres siehe S. 30. Phenylwismutdibromid wurde nach Challenger[11] aus $(C_6H_5)_2BiBr$ und Brom gewonnen.

6. Dimethyl- bezw. Diäthylsiliciumdichlorid

wurde durch Einwirkung von CH_3MgBr bezw. C_2H_5-MgBr auf $SiCl_4$ dargestellt. Wie schon Bygdén beobachtet hat,

9. B. 27, 264.
10. A. 320, 301.
11. C. 1904, II, 1352.

erhält man dabei Produkte, deren Trennung und Reindarstellung großen Schwierigkeiten begegnet.

7. Diäthylzinndibromid.

Zu 23 g $Sn(C_2H_5)_4$ in 100 g entwässertem CCl_4 wurden 32 g = 11 cm^3 Brom in 50 g CCl_4 so rasch im offenen Erlenmeyer eingetragen, daß das entstehende C_2H_5Br abdestilliert, danach ½ Stunde auf Wasserbad gekocht und in Porzellanschale abgedampft; nach dem Erkalten mit Petroläther angerieben, scharf abgesaugt und i. V. getrocknet. Die vom Petroläther befreite Mutterlauge wird mit 5 g CCl_4 in gleicher Weise behandelt. Ausbeute quantitativ.

5. Darstellung der Ringsysteme.

a) Zyklopentamethylen-phenylphosphin.

$(CH_2)_5 > P . C_6H_5$.

In die Magnesiumverbindung aus 100 g (75 g) 1,5-Dibrompentan in etwa 500 g absolutem Aether wurden 50 g Phosphenylchlorid, mit dem dreifachen Volumen absolutem Aether verdünnt, unter Schütteln und Abkühlen eingetragen. Es bildete sich unter mäßiger Wärmeentwicklung ein weißer Niederschlag, der beim Umschwenken wieder in Lösung ging. Gegen Ende der Reaktion wurde der Kolbeninhalt infolge ausgeschiedenen Magnesiumsalzes dicklich. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Aether bei gewöhnlichem Druck in Wasserstoffatmosphäre

abdestilliert und die zurückbleibende weiße, poröse Masse bei vermindertem Druck in Wasserstoff weiter der Destillation aus dem Metallbade bis zur Badtemperatur von 360° unterworfen.

Es erwies sich als gänzlich unzweckmäßig, die Magnesiumverbindung mit Wasser und Säure zu zersetzen, da hierbei die Reaktion offenbar in anderem Sinne verlief. Die Ausbeute an Zyklopentamethylen-phenyl-phosphin wurde erheblich vermindert. Die sauren wässrigen Lösungen gaben beim Alkalischmachen einen weißen Niederschlag, der vermutlich das Alkalisalz einer phosphinigen Säure enthielt. Durch Essigsäure wurde ein Oel ausgeschieden, das in Wasser und Mineralsäuren in der Wärme löslich ist.

Das obige Destillat wurde bei vermindertem Druck im Kohlensäurestrom fraktioniert. Anfangs ging ein fester, weißer, an der Luft selbstentzündlicher Körper über[12]. Nach wenigem Vorlauf destillierten dann unter 22—24 mm Druck zwischen 153—155° 20 g Phosphin über, die bei nochmaliger Destillation 18 g analysenreines Zyklopentamethylen-phenyl-phosphin lieferten. Sdp. $_{22-24\ mm}$ = 154—155°. Sdp. $_{16-18\ mm}$ = 143—144°. Farbloses Oel von charakteristischem Phosphingeruch; raucht und oxydiert sich nicht merklich an der Luft. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther; reduziert kräftig neutrale und schwach salpetersaure Silbernitratlösung.

0,5296 g Subst.: 1,4190 g CO_2, 0,4023 g H_2O. —
0,3784 g Subst.: 0,2385 g $Mg_2P_2O_7$.

Für $C_{11}H_{15}P$ (178,1)
Ber.: C 74,11; H 8,49; P 17,43.
Gef.: C 73,73; H 8,50; P 17,57.

0,3213 g Subst. in 17,6 g C_6H_6: 0,549° Gefrierpunktserniedrigg.
0,3213 g Subst. in 35,2 g C_6H_6: 0,252° Gefrierpunktserniedrigg.

12. Er wurde bereits von Michaelis bei der Darstellung des Phosphenylchlorids beobachtet. A. 181, 286 (1876).

Mol.-Gew.: Ber.: 178. Gef.: 169, 185.

$$d_4^{21.6} = 1.0306,\ n_D^{20} = 1.5886,\ n_F^{20} - n_C^{20} = 0.02096.$$

Quecksilberchlorid-Additionsprodukt.

Beim Zusammenbringen der Komponenten in stark verdünnt alkoholischer Lösung als dicker, weißer Niederschlag erhalten, schwer löslich in Chloroform, sehr leicht löslich in Pyridin.

Schmelzpunkt nicht unzersetzt gegen 172° (unkorr.).

0,3984 g Subst.: 0,4270 g CO_2, 0,1189 g H_2O.

0,2896 g Subst.: 0,7191 g $Mg_2P_2O_7$.

0,4141 g Subst.: 0,2132 g HgS.

0,3814 g Subst.: 0,2426 g AgCl.

Für $C_{11}H_{15}PHgCl_2$ (449,6)

Ber.: C 29,36; H 3,36; P 6,90; Hg 44,62; Cl 15,77.

Gef.: C 29,23; H 3,34; P 6,92; Hg 44,38; Cl 15,74.

Jodäthylat.

Mit Alkohol verdünntes Zyklopentamethylen-phenylphosphin wurde mit Jodäthyl eine halbe Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; der Alkohol an der Luft verdampft und das zurückbleibende farblose Oel mit Ligroin angerieben und aus einem Gemisch von Alkohol und Ligroin umkristallisiert. Feine, schneeweiße Kristalle, die scharf bei 188° (unkorr.) schmelzen.

0,4953 g Subst.: 0,1674 g $Mg_2P_2O_7$.

0,4189 g Subst.: 0,2940 g AgJ.

Für $C_{13}H_{20}PJ$ (334,1)

Ber.: P 9,29; J 37,99.

Gef.: P 9,42; J 37,94.

Tetrachlorkohlenstoff-Additionsprodukt.

Beim Eintropfen des Zyklopentamethylen-phenyl-phosphins in kalte Tetrachlorkohlenstofflösung erfolgte explosionsartige Reaktion unter Bildung eines braunen, schwach verharzten, in Tetrachlorkohlenstoff unlöslichen Oeles. Wurde das Phosphin vorher mit absolutem Aether verdünnt, so reagierten die Komponenten unter Bildung eines weißen Niederschlages, der unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit abgesaugt und getrocknet wurde. Er enthielt 15,37% direkt fällbaren Chlors. Da die Substanz hygroskopischer als Phosphorpentoxyd war, konnte eine genauere Untersuchung bisher nicht stattfinden.

Zyklopentamethylen-p-tolyl-phosphin.
$(CH_2)_5 > P . p\text{-}C_7H_7$.

In die Magnesiumverbindung aus 100 g (75 g) 1,5-Dibrompentan in etwa 500 g absolutem Aether wurden 45 g p-Tolyl-dichlor-phosphin mit dem dreifachen Volumen Aether verdünnt, unter Schütteln und Abkühlen eingetragen und wie beim Zyklopentamethylen-phenyl-phosphin weiter behandelt. Das Destillat wurde bei vermindertem Druck in Kohlensäureatmosphäre der fraktionierten Destillation unterworfen. Nach wenigen Tropfen Vorlauf ging die Hauptmenge unter 25 mm Druck zwischen 165—170° über. Eine nochmalige Destillation dieses Anteils lieferte 17 g analysenreines Zyklopentamethylen-p-tolyl-phosphin vom Sdp. $_{24\ mm}$ = 167 bis 168° (unkorr.). In seinen Eigenschaften gleicht es völlig dem Zyklopentamethylen-phenyl-phosphin.

0,2480 g Subst.: 0,6812 g CO_2 0,1985 g H_2O.

0,8422 g Subst.: 0,4910 g $Mg_2P_2O_7$.

Für $C_{12}H_{17}P$ (192,1)

Ber.: C 74,96; H 8,92; P 16,16.

Gef.: C 74,91; H 8,96; P 16,25.

0,3268 g Subst. in 17,6 g C_6H_6: 0,525° Gefrierpunktserniedrigg.

0,3268 g Subst. in 35,2 g C_6H_6: 0,255° Gefrierpunktserniedrigg.

Mol.-Gew.: Ber.: 192. Gef.: 187, 192.

$$\overset{20}{d}_4 = 1{,}0007,\ n_D = \frac{22 \cdot 2}{1 \cdot 5729},\ n_F - n_C = \frac{22 \cdot 2}{0 \cdot 01981}.$$

Chlorid: Beim Einleiten von trockenem Chlor in die Ligroinlösung des Zyklopentamethylen-p-tolyl-phosphins schied sich zuerst ein Chlorid in schönen, weißen Kristallen aus, die bei längerem Einleiten in ein schwach gelblich gefärbtes, ziemlich zersetzliches Oel übergingen. Bei der Destillation unter vermindertem Druck spaltete dieses Oel 1,5-Dichlorpentan ab. Näheres über die Spaltung siehe beim Zyklopentamethylen-phenyl-arsin.

Quecksilberchlorid-Additionsprodukt.

Beim Zusammengeben der Komponenten in verdünnt alkoholischer Lösung in weißen, mikroskopischen, nadelförmigen Kristallen erhalten, unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol und Chloroform, leicht löslich in Pyridin. Beim Umkristallisieren aus Pyridin und Alkohol erhält man schöne große, zu Sternen und Kreuzen vereinigte Nadeln, die scharf bei 157° (unkorr.) schmelzen.

0,4753 g Subst.: 0,5400 g CO_2, 0,1573 g H_2O.

0,2998 g Subst.: 0,7231 g $Mg_2P_2O_7$.

0,3152 g Subst.: 0,1562 g HgS.

0,3814 g Subst.: 0,2355 g AgCl.

Für $C_{12}H_{17}PHgCl_2$ (463,6)
Ber.: C 31,06; H 3,69; P 6,69; Hg 43,27; Cl 15,30.
Gef.: C 30,99; H 3,70; P 6,72; Hg 42,72; Cl 15,28.

Tetrachlorkohlenstoff-Additionsprodukt.

Genau wie beim Zyklopentamethylen-phenyl-phosphin.

Jodmethylat: Beim Eintropfen von Jodmethyl in das Phosphin bildete sich bei heftiger Reaktion und unter Zischen ein gelbliches Oel, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Jodäthylat: Bei gewöhnlicher Temperatur in langsamer Reaktion, schneller bei Wasserbadtemperatur, wurde ein gelbliches Oel erhalten, das beim Anreiben mit Ligroin zu weißen Kristallen erstarrte; das aus Alkohol + Ligroin umkristallisierte Produkt schmolz scharf bei 163—164° (unkorr.).

0,2869 g Subst.: 0,0918 g $Mg_2P_2O_7$.
0,4008 g Subst.: 0,2693 g AgJ.
Für $C_{14}H_{22}PJ$ (348,1)
Ber.: P 8,91; J 36,46.
Gef.: P 8,91; J 36,32.

b) Zyklopentamethylen-phenyl-arsin.
$(CH_2)_5 > As.C_6H_5$.

1. Darstellung mittels Magnesiums.

In die Magnesiumverbindung aus 100 g (75 g) 1,5-Di-

brompentan in 500 g absolutem Aether wurden unter kräftigem Schütteln und Abkühlen 75 g Phenyl-dichlor-arsin, mit dem dreifachen Volumen alsolutem Aether verdünnt, langsam eingetragen. Es bildete sich unter mäßiger Wärmeentwicklung ein weißer Niederschlag, der sich beim Umschwenken wieder auflöste. Gegen Ende der Reaktion wurde die Masse durch ausgeschiedenes Magnesiumsalz dicklich. Nach ½ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde mit Wasser zersetzt, mit Salzsäure angesäuert, die abgetrennte Aetherlösung mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet, und der Aether abdestilliert. Das zurückbleibende, fast farblose Oel wurde unter 18 bis 20 mm Druck in Kohlensäure fraktioniert.

Nach wenigen Tropfen Vorlauf stieg das Thermometer rasch auf 150° und nun destillierte innerhalb weniger Grade reines Zyklopentamethylen-phenyl-arsin über. Das bis 160° aufgefangene lieferte beim nochmaligen Fraktionieren unter 18—20 mm in Kohlensäure 24 g eines bei 153—154° siedenden Produktes. Farbloses, etwas dickliches Oel von schwachem, nicht angenehmem Geruch. Oxydiert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich an der Luft. Wenig löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. Mischbar mit Aether, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff.

0,4984 g Subst.: 1,0900 g CO_2, 0,3024 g H_2O.

0,3160 g Subst.: 0,2179 g As_2S_5.

Für $C_{11}H_{15}As$ (222,1)

Ber.: C 59,44; H 6,81; As 33,75.

Gef.: C 59,64; H 6,79; As 33,32.

1,5823 g Subst. in 17,6 g C_6H_6: 2,196° Gefrierpunktserniedrigg.

1,5823 g Subst. in 35,2 g C_6H_6: 1,114° Gefrierpunktserniedrigg.

Mol.-Gew.: Ber.: 222. Gef.: 215, 211.

$$d_4^{20} = 1.2480,\ n_D^{21.4} = 1.5944,\ n_F - n_C^{22.4} = 0.02167,$$

2. Darstellung mittels Natriums.

Diese Darstellungsweise ist weniger vorteilhaft, da die Ausbeute geringer ist.

Zu einem Gemisch von 100 g 1,5-Dibrompentan (oder 61 g 1,5-Dichlorpentan), 95 g Phenyl-dichlor-arsin und 750 ccm absolutem Aether über 50 g Natriumdraht wurden 10 ccm Essigester gegeben. Die Reaktion begann sofort und mußte durch gute Kühlung gemäßigt werden. Nach beendeter Einwirkung wurde noch 2 Stunden zum Sieden erwärmt, der Aether abdekantiert, der Rückstand mit 100 ccm Aether ausgezogen und die vereinigten Lösungen mit 5 prozentiger Kalilauge geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Filtrieren und Trocknen über Chlorcalcium wurde der Aether abdestilliert und der schwach gelbliche Rückstand unter vermindertem Druck in Kohlensäure fraktioniert.

Unter 18—20 mm Druck stieg das Thermometer nach wenigen Tropfen Vorlauf rasch auf 150°, und nun destillierte innerhalb weniger Grade reines Zyklopentamethylen-phenylarsin über. Das bis 165° übergehende lieferte beim nochmaligen Destillieren unter 18—20 mm Druck in Kohlensäure 15 g eines bei 153—154° siedenden Produktes.

0,2522 g Subst.: 0,5502 g CO_2, 0,1544 g H_2O.

0,2844 g Subst.: 0,1972 g As_2S_5.

Für $C_{11}H_{15}As$ (222,1)

Ber.: C 59,44; H 6,81; As 33,75.

Gef.: C 59,50; H 6,85; As 33,50.

Chlorid: Beim Einleiten von scharf getrocknetem Chlor in die Lösung des Arsins in trockenem Tetrachlorkohlenstoff unter guter Kühlung und Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum über Phosphorpentoxyd erhalten. Aus konzentrierten Lösungen derbe, farblose Prismen, aus verdünnten Lösungen beim Abdunsten farblose Blättchen.

Außerordentlich empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit.

Wird an freier Luft in wenigen Sekunden mißfarben und klebrig. Löst sich leicht in Wasser und Alkohol unter Zersetzung.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes mußte im Darstellungskolben selbst geschehen, da Präparate, die nur einen Augenblick mit feuchter Luft in Berührung gekommen waren, unscharfe Schmelzpunkte zeigten. Schmp. 138—139° (unkorr.).

0,4137 g Subst.: 0,6830 g CO_2, 0,1911 g H_2O.
0,3462 g Subst.: 0,2812 g As_2S_5.
0,5179 g Subst.: 0,5065 g AgCl.

Für $C_{11}H_{15}AsCl_2$ (293).
Ber.: C 45,05; H 5,16; As 25,58; Cl 24,21.
Gef.: C 45,02; H 5,17; As 25,21; Cl 24,19.

Spaltung des Chlorids.

Aus 10 g Arsin dargestelltes Chlorid wurde in sorgfältig getrockneter Kohlensäureatmosphäre auf 150° erhitzt und dann unter 20 mm Druck destilliert. Bei 150° begann ein farbloses, flüssiges Destillat überzugehen. Die Temperatur stieg unter langsamer Destillation stetig bis 205°. Dann kam bis 216° eine größere Fraktion. Im Kolben blieb nur ein sehr geringer Rückstand.

Das Destillat wurde noch einmal unter 20 mm Druck destilliert. Fraktion I bis 200°, Fraktion II 200—216°.

Fraktion I wurde in Aether gelöst, mit ätherischer Jodlösung versetzt, bis die Jodfarbe beständig war, mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt und der Aether abgedampft. Der Rückstand zeigte den Sdp. $_{766\ mm}$ = 180° und war reines 1,5-Dichlorpentan[13].

0,1462 g Subst.: 0,2264 g CO_2, 0,0942 g H_2O.
0,4235 g Subst.: 0,8652 g AgCl.

Für $C_5H_{10}Cl_2$ (141,0)
Ber.: C 42,46; H 7,14; Cl 50,30.
Gef.: C 42,23; H 7,21; Cl 50,54.

Fraktion II erwies sich als ein Gemisch einer halogenfreien und einer halogenhaltigen Arsenverbindung, deren Konstitution noch nicht ermittelt werden konnte.

Das Bromid konnte nur als ein Oel erhalten werden.

Das Dijodid bildet blaßgelbe Kristalle, das Tetrajodid ein braunes Oel.

Quecksilberchlorid-Additionsprodukt.

Rührt man festes Quecksilberacetat in geringem Ueberschuß (6,5 g) in das Arsin (4,4 g) ein, so erstarrt alles unter starker Erhitzung zu einer trocknen, bröckligen Masse, die von heißem Methylalkohol (35 ccm) bis auf einen ganz geringen, grauen Rückstand klar aufgenommen wird. Die Lösung scheidet beim Verdunsten schöne, lange Nadeln des Acetats aus, das ziemlich zersetzlich und in allen Lösungsmitteln leicht löslich ist.

Die methylalkoholische Lösung des Acetats gab, mit einem geringen Ueberschuß 10prozentiger, methylalkoholischer Chlorcalciumlösung versetzt, einen weißen Niederschlag des schwer löslichen Chlorids, der abgesaugt und aus Chloroform umkristallisiert wurde. Lange, haarfeine Nadeln. Schmp. 201,5—202° (unkorr.). Das gleiche Chlorid entstand auch beim Zusammengeben der Komponenten in verdünnt alkoholischer Lösung.

0,4358 g Subst.: 0,4255 g CO_2, 0,1199 g H_2O.
0,2080 g Subst.: 0,0965 g HgS.
0,2894 g Subst.: 0,1663 g AgCl (nach Carius).
0,3335 g Subst.: 0,1920 g AgCl (direkt gefällt).

---

13. $Sdp._{760\ mm} = 176–178°$.

Für $C_{11}H_{15}AsHgCl_2$ (493,6)
Ber.: C 26,74; H 3,06; As 15,19; Hg 40,64; Cl 14,37.
Gef.: C 26,63; H 3,07; As —; Hg 40,00; Cl 14,21, 14,24.

Alkyl-zyklopentamethylen-phenyl-arsoniumjodide.

Sämtliche Additionsprodukte wurden durch mehrstündiges Erwärmen des Arsins mit einem Ueberschuß des Jodalkyls auf dem Wasserbade dargestellt und aus einem Gemisch von Alkohol und Ligroin umkristallisiert.

Jodmethylat: Weiße Blättchen. Schmelzen unter geringer Gelbfärbung scharf bei 179,5° (unkorr.).

0,2984 g Subst.: 0,4319 g CO_2, 0,1339 g H_2O.
0,5326 g Subst.: 0,2261 g As_2S_5.

Für $C_{12}H_{18}AsJ$ (364)
Ber.: C 39,56; H 4,98; As 20,59; J 34,87.
Gef.: C 39,47; H 5,02; As 20,51; J —.

Jodäthylat: Derbe, weiße Prismen. Schmp. 185° (unkorr.).

0,4789 g Subst.: 0,2965 g AgJ.
0,5614 g Subst.: 0,2305 g As_2S_5.

Für $C_{13}H_{20}AsJ$ (378,1)
Ber.: J 33,57; As 19,83.
Gef.: J 33,47; As 19,84.

Jod-prim.-propylat: Weiße Kristalle. Schmp. 137 bis 138° (unkorr.) unter Gelbfärbung.

0,3695 g Subst.: 0,2201 g AgJ.

Für $C_{14}H_{22}ASJ$ (392,1)
Ber.: J 32,37.
Gef.: J 32,20.

Jod-sek.-propylat: Weiße Kristalle.

Jod-norm.-prim.-butylat: Weiße strahlige Kristalle. Schmp. 140° (unkorr.).

0,4860 g Subst.: 0,2796 g AgJ.

Für $C_{15}H_{24}AsJ$ (406,1)

Ber.: J 31,25.

Gef.: J 31,10.

Die drei anderen Butyl-jodide wurden auch bei 3—4 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade nicht mehr addiert.

Zyklopentamethylen-p-tolyl-arsin.

$(CH_2)_5 > As . pC_7H_7$.

Zu der Magnesiumverbindung aus 100 g (75 g) 1,5-Dibrompentan in etwa 500 g absolutem Aether wurden 70 g p-Tolyl-dichlor-arsin, verdünnt mit dem dreifachen Volumen Aether, langsam zugegeben und das Produkt wie die Phenylverbindung behandelt.

Beim Fraktionieren unter 20 mm Druck in Kohlensäure-Atmosphäre gingen bis 150° geringe Mengen Vorlauf über; dann stieg das Thermometer rasch auf 162°, und jetzt destillierte innerhalb weniger Grade nahezu reines Zyklopentamethylen-p-tolyl-arsin. Man erhält so etwa 22 g eines analysenreinen Produktes vom Sdp. $_{20\ mm}$ = 162—163°. Sdp. $_{50\ mm}$ = 177—178°.

Farbloses Oel, von schwachem, wenig angenehmem Geruch. Oxydiert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich an der Luft. Wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol. Leicht in heißem Alkohol, Aether, Petroläther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff.

0,3734 g Subst.: 0,8334 g CO_2, 0,2429 g H_2O.

0,3423 g Subst.: 0,2245 g As_2S_5.

Für $C_{12}H_{17}As$ (236,1)

Ber.: C 60,99; H 7,25; As 31,75.

Gef.: C 60,87; H 7,28; As 31,69.

0,4280 g Subst. in 17,6 g C_6H_6: 0,517° Gefrierpunktserniedrigg.

Mol.-Gew.: Ber.: 236. Gef. 240.

$$d_4^{20} = 1.2174,\quad n_D^{20} = 1.5948,\quad n_F^{20} - n_C^{20} = 0.02068.$$

Zyklopentamethylen-p-tolyl-arsin kann genau wie die Phenylverbindung auch aus 1,5-Dihalogenpentan, Tolyldichlor-arsin und Natrium dargestellt werden.

Chlorid: Wie die Phenylverbindung dargestellt. Schneeweiße Nadeln aus Tetrachlorkohlenstoff. Schmp. 134° (unkorr.). Löst sich in Alkohol und wird dabei in das Hydroxyd verwandelt.

0,6428 g Subst.: 0,1000 g CO_2, 0,3268 g H_2O.

0,8200 g Subst.: 0,4162 g As_2S_5.

0,4785 g Subst.: 0,4425 g AgCl.

Für $C_{12}H_{17}AsCl_2$ (307,0)

Ber.: C 46,90; H 5,58; As 24,42; Cl 23,10.

Gef.: C 46,67; H 5,69; As 24,52; Cl 22,88.

Die Spaltung bei der Destillation unter vermindertem Druck verlief völlig analog der Phenylverbinudng.

Quecksilberchlorid-Additionsprodukt.

Beim Zusammengeben der Komponenten in verdünnt alkoholischer Lösung als feiner, weißer Niederschlag erhalten. Aus viel Chloroform umkristallisiert, lange, haarfeine Nadeln beim Abdunsten, flimmernde Stäbchen aus heißen Lösungen beim starken Abkühlen. Schmp. 175° (unkorr.). Spielend löslich in Pyridin, sonst sehr schwer löslich.

0,5274 g Subst.: 0,5426 g CO_2, 0,1612 g H_2O.
0,9446 g Subst.: 0,2873 g As_2S_5.
0,4794 g Subst.: 0,2188 g HgS.
0,6926 g Subst.: 0,3898 g AgCl.

Für $C_{12}H_{17}AsHgCl_2$ (507,6)
Ber.: C 28,37; H 3,38; As 14,77; Hg 39,52; Cl 13,97.
Gef.: C 28,06; H 3,42; As 14,70; Hg 39,34; Cl 13,92.

c) Zyklopentamethylen-phenyl-stibin.
$(CH_2)_5 > Sb . C_6H_5$.

Zu der Magnesiumverbindung aus 100 g (75 g) 1,5-Dibrompentan in etwa 500 g absolutem Aether wurden 75 g Phenyl-dichlor-antimon, mit dem dreifachen Volumen absolutem Aether verdünnt, langsam zugegeben. Zur Vervollständigung der sehr ruhig verlaufenden Reaktion wurde eine Stunde zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt kann entweder nach dem Abdampfen des Aethers im Wasserstoffstrome direkt aus dem Metallbad unter vermindertem Druck in Wasserstoff destilliert oder wie bei der Arsenverbindung zuerst mit Wasser zersetzt und unter vermindertem Druck in Kohlensäure destilliert werden. Ansäuern und nachheriges Ausschütteln mit Kalilauge ist in diesem Falle zu unterlassen.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Destillat wird noch einmal unter 18—20 mm Druck in Kohlensäure fraktioniert. Die Fraktion 150—170° ergibt etwa 37 g fast reines Stibin, das beim nochmaligen Destillieren unter 18 bis 20 mm Druck in Kohlensäure größtenteils zwischen 169—171° (unkorr.)[14] übergeht.

14. Diäthyl-phenyl-stibin hat den Sdp. $_{16-18\ mm}$ = 128° (unkorr.).

0,7218 g Subst.: 1,3050 g CO_2, 0,3753 g H_2O.
0,4250 g Subst.: 0,2406 g Sb_2O_4.

Für $C_{11}H_{15}Sb$ (267,3)
Ber.: C 49,39; H 5,64; Sb 44,97.
Gef.: C 49,31; H 5,81; Sb 44,71.

0,7218 g Subst. in 17,6 g C_6H_6: 0,471° Gefrierpunktserniedrigg.
Mol.-Gew.: Ber.: 267. Gef.: 276.

$$d_4^{20} = 1.4966, \quad n_D^{22.4} = 1.6203, \quad n_F - n_C^{22.4} = 0.02412.$$

Zyklopentamethylen-phenyl-stibin

ist ein farbloses, ziemlich dickflüssiges Oel von schwachem, unangenehmem Geruch. Wenig löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol, mischbar mit Aether, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Addiert bei dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad kein Jodäthyl. Bildet mit Quecksilberchlorid kein Additionsprodukt, sondern wird gespalten. An der Luft oxydiert es sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Stunden zu Zyklopentamethylen-phenyl-stibinoxyd. Farbloses Pulver. Löslich in Alkohol, daraus durch Petroläther fällbar. Schmilzt bei 280° noch nicht.

0,6243 g Subst.: 0,3342 g Sb_2O_4.
Für $C_{11}H_{15}SbO$ (283,2)
Ber.: Sb 42,46.
Gef.: Sb 42,28.

Chlorid: Fällt beim Einleiten von Chlor in die Lösung des Stibins in Tetrachlorkohlenstoff als weißes Kristallpulver aus. Läßt sich aus einem Gemisch von 10 Teilen Alkohol und einem Teil rauchender Salzsäure umkristallisieren. Weiße, flimmernde, zu Sternen vereinigte Leisten. Schmp. 141—142° (unkorr.). Das Chlorid enthielt kein Kristallwasser

und nahm bei 2stündigem Erhitzen auf 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd an Gewicht nicht ab.

0,3426 g Subst.: 0,4880 g CO_2, 0,1382 g H_2O.
0,4314 g Subst.: 0,1928 g Sb_2O_4.
0,6496 g Subst.: 0,5524 g AgCl.

Für $C_{11}H_{15}SbCl_2$ (338,2)
Ber.: C 39,03; H 4,47; Sb 35,53; Cl 20,97.
Gef.: C 38,85; H 4,51; Sb 35,20; Cl 21,03.

d) Aethyl-zyklopentamethylen-wismut.

$$C_2H_5 . Bi < (CH_2)_5.$$

In eine absolut ätherische Lösung von 100 g wasserfreiem Wismutbromid wurde so lange eine ätherische Lösung von Aethylmagnesiumbromid unter ständigem Umschwenken eingetragen, als noch ein Niederschlag von Aethyl-wismutdibromid entstand. Da dieses sich am Boden des Kolbens fest ansetzte, war das Ende der Reaktion leicht zu erkennen. Die klargewordene Aetherlösung wurde darauf durch einen Wasserstoffstrom herausgedrückt, der Rückstand im Wasserstoffstrome zweimal mit je 100 ccm absolutem Aether gewaschen und dann zu dem Niederschlag eine ätherische Lösung der Magnesiumverbindung aus 70 g 1,5-Dibrompentan auf einmal zugegeben. Unter fortgesetztem, ganz gelindem Sieden des Aethers ging der Niederschlag allmählich in Lösung. Nach einstündigem Stehen wurde eine halbe Stunde lebhaft gekocht und die Magnesiumverbindung mit Wasser zersetzt. Nach dem Absetzen wurde die Aetherlösung durch einen Kohlensäurestrom in eine Trockenflasche mit Chlorcalcium und nach 12stündigem Trocknen in einen Fraktionierkolben gedrückt und der Aether auf dem Wasserbade abdestilliert. Der gelbliche ölige Rückstand wurde unter

18—20 mm Druck in Kohlensäure fraktioniert. Nach wenig Vorlauf stieg das Thermometer rasch auf 105°; was bis 130° überging, wurde noch einmal in derselben Weise destilliert, wobei zwischen 108—112° der größte Teil als schwach gelb gefärbtes, völlig klares, dickliches Oel überging.

Bedingung für gutes Gelingen der Darstellung ist peinlicher Ausschluß von Sauerstoff.

0,2464 g Subst.: 0,2412 g CO_2, 0,1107 g H_2O.
0,1648 g Subst.: 0,1385 g Bi_2S_3.

Für $C_7H_{15}Bi$ (307,1)

Ber.: C 27,35; H 4,92; Bi 67,73.
Gef.: C 26,70; H 5,03; Bi 68,25.

Aethyl-zyklopentamethylen-wismut ist ein dickliches Oel, schwerer als Wasser, von sehr unangenehmem, anhaftendem Geruch. Es trübt sich schon durch Spuren von Sauerstoff, oxydiert sich lebhaft an der Luft, entzündet sich jedoch nur bei sehr feiner Verteilung. Ein damit getränktes Stück Papier entflammt nach wenigen Sekunden unter Entwicklung eines dicken, gelblichen Rauches.

Phenyl-zyklopentamethylen-wismut.

Zu dem analog dem Aethylwismutdibromid (s. oben) dargestellten Phenylwismutdibromid wurde eine ätherische Lösung der Magnesiumverbindung des 1, 5-Dibrompentans in berechneter Menge hinzugegeben und die Reaktion dann wie oben weitergeführt. Eine Reinigung und Identifizierung des schließlich erhaltenen gelben öligen Produktes erwies sich als unmöglich, da bereits unterhalb des Siedepunktes auch unter vermindertem Druck völlige Zersetzung eintrat.

e) Zyklopentamethylen-diäthyl- (bezw. Dimethyl-) Silican.

$(CH_2)_5 > Si(C_2H_5)_2$ und $(CH_2)_5 > Si(CH_3)_2$

Die Darstellung dieser zyklischen Siliciumkohlenwasserstoffe kann auf 3 verschiedenen Wegen erfolgen:

1. Umsetzung von 1 Mol. Siliciumtetrachlorid mit 1 Mol. Pentamethylendimagnesiumbromid und Umsetzung des so erhaltenen Zyklopentamethylensiliciumdichlorids mit Alkylmagnesiumhalogenid.
2. Umsetzung von 1 Mol. Dialkylsiliciumdichlorid mit 1 Mol. Pentamethylendimagnesiumbromid.
3. Einwirkung von 4 At. Natrium auf ein Gemisch von 1 Mol. Dialkylsiliciumdichlorid und 1 Mol. Dihalogenpentan.

Die beiden ersten Methoden sind von Bygdén[15] ausführlich beschrieben worden. Bygdén hat bei der Umsetzung von Diäthylsiliciumdichlorid mit der Magnesiumverbindung des 1,5-Dibrompentans das Diäthylzyklopentamethylen-silican nicht glatt erhalten können. Ich hatte diese Verbindung schon einige Zeit vor dem Erscheinen genannter Arbeit nach der dritten Methode (s. oben) bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von 1,5-Dibrompentan und Diäthylsiliciumdichlorid in absolutem Aether rein erhalten, allerdings nur in mäßiger Ausbeute. Möglicherweise liegt hier eine sterische Hinderung vor, wenn das Diäthylsiliciumdichlorid die trans-Form ist und ein Ringschluß zwischen trans-Stellungen schwieriger zustande kommt. Hierfür würde sprechen, daß die Darstellung von Diäthyl-zyklopentamethylen-Zinn aus der Magnesiumverbindung des 1,5-Dibrompentans und Diäthylzinndibromid ohne Schwierigkeiten gelingt, wie

15. B. 48, 1236 (1915).

ja auch Pfeiffer[16] nachgewiesen hat, daß bei Verbindungen Org_2SnHal_2 keine cis-trans Isomerie auftritt.

Ich beschränke mich lediglich auf die Reaktionswiedergabe nach Methode 3:

Setzt man zu 4 At. Natriumdraht unter absolutem Aether ein Gemisch von 1 Mol. Dihalogenpentan und 1 Mol. Dialkylsiliciumdichlorid, so ist bisweilen auch nach stundenlangem Kochen keine Einwirkung zu beobachten. Nach Zugeben einer geringen Menge Essigester setzt dagegen stets sofort eine lebhafte Reaktion ein, die durch Kühlen gemäßigt werden muß. Nach ihrem Aufhören erwärmt man noch kurze Zeit, gießt die Lösung durch ein Haarsieb, fügt zur Zerstörung von mitgerissenen Natriumteilchen einige ccm Alkohol und nach einigem Stehen Wasser hinzu, trennt im Scheidetrichter und destilliert die Aetherlösung über Chlorkalzium ab.

Der Rückstand wird mit eiskalter konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, die unangegriffene Flüssigkeit abgehoben und destilliert.

Bei der Verwendung von Dimethylsiliciumdichlorid wird das von 125—140° Uebergehende noch einmal destilliert, wobei fast alles als analysenreines Dimethylzyklopentamethylensilican beim Sdp. $_{760\ mm}$ = 133—134° (unkorr.) übergeht. Farblose Flüssigkeit von schwachem, petroleumähnlichem Geruch.

$$\overset{20}{d}_4 = 0.8039. \quad - \overset{20}{n}_D = 1.4396.$$

Die Ausbeute beträgt etwa 50% der Theorie.

Bei der Verwendung von Diäthylsiliciumdichlorid wird das von 165—175° Uebergehende noch einmal destilliert

16. Z. a. Ch. 17, 92.

und liefert in etwa der gleichen Ausbeute reines Diäthyl-zyklopentamethylensilican vom Sdp. $_{760\ mm}$ = 168—170° (unkorr.). Farblose Flüssigkeit von schwachem, petroleumähnlichem Geruch.

Analyse des Diäthyl-zyklopentamethylensilican:
0,0888 g Subst.: 0,2237 g CO_2, 0,1000 g H_2O.
Für $C_9H_{20}Si$ (156,5)
Ber.: C 69,02; H 12,89.
Gef.: C 68,70; H 12,61.

f) Zyklopentamethylen-Diäthyl-Zinn.

$$(CH_2)_5 > Sn . (C_2H_5)_2.$$

In die Magnesiumverbindung aus 100 g 1,5-Dibrompentan in 500 g Aether wurde die Hälfte der berechneten Menge Diäthylzinndibromid in kleinen Portionen eingetragen. Unter gelindem Sieden erfolgte rasch Lösung. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde mit Wasser und HCl zersetzt und das nach dem Verdampfen der abgehobenen und getrockneten Aetherlösung zurückbleibende Oel unter vermindertem Druck destilliert.

Bei der ersten Destillation zeigte sich kein scharfer Siedepunkt. Das bis 200° Badtemperatur Uebergegangene wurde noch einmal destilliert, wobei fast alles unter 20 mm Druck zwischen 118 und 121°, größtenteils schon beim richtigen Sdp. $_{20\ mm}$ = 120° überging.

Farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, von schwachem, angenehmem Geruch, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether.

Für $C_9H_{20}Sn$ (247,2)
Ber.: C 43,69; H 8,15; Sn 48,14.
Gef.: C 43,32; H 8,36; Sn 47,86.
Mol.-Gew.: Ber.: 247,2. Gef.: 225, 228.

$$d_4^{20} = 1.1956.$$

C. ANHANG

Zur Kenntnis der organischen Antimonverbindungen.

I.

Die Einwirkung von Antimontrichlorid auf Triphenylantimon.

Historisches.

Nachdem die ersten Versuche zur Darstellung von Phenylchlorstibinen[17] an der Empfindlichkeit der Antimonverbindungen gegen höhere Temperaturen gescheitert waren, erhielt Hasenbäumer[18] beim Erhitzen von 10 g Triphenylstibin, 13 g Antimontrichlorid und etwas trockenem Xylol während 48 Stunden auf 240° eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, die nach Entfernung des überschüssigen Antimontrichlorids durch Ausschütteln mit Salzsäure und Destillation des getrockneten Produktes im Kohlensäurestrom bei gewöhnlichem Druck eine zwischen 270° und 300° übergehende Fraktion lieferte, welche er auf Grund von Analysen und Derivaten als Monophenyldichlorstibin ansprach. Das Produkt, das beim Erkalten nach einiger Zeit kristallinisch erstarrt sein soll, wurde zur völligen Reinigung auf Ton abgepreßt und nochmals destilliert. Die so erhaltene Verbindung

17. Michaelis und Reese, A. 233, 57.
18. B. 31, 2910 (1898).

erwies sich als reines Phenyldichlorstibin. Dasselbe bildet farblose Kristalle, die bei 58° schmelzen.

Michaelis und Günther[19] wiederholten diesen Versuch. Das auf gleiche Weise hergestellte Rohprodukt wurde ohne vorherige Entfernung des Antimontrichlorids der Destillation unter 15 mm Druck unterworfen. Nachdem bei 170° (!)[20] wesentlich Antimontrichlorid übergegangen war, stieg das Thermometer rasch auf 185°, und es destillierte nun von 185—230° eine dicke, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die nach einiger Zeit, namentlich beim Abkühlen, fast vollständig erstarrte. Diese Fraktion bestand wesentlich aus Diphenylchlorstibin, dem aber noch etwas Antimontrichlorid hartnäckig anhaftete. Zur Entfernung wurde die Kristallmasse zweimal mit mäßig verdünnter Salzsäure zum Schmelzen erwärmt, der Rückstand nach dem Erkalten auf einer Tonplatte abgepreßt und im Exsikkator neben Phosphorpentoxyd und Natronkalk getrocknet. Die Analysen führten mit Sicherheit zu der Formel $(C_6H_5)_2SbCl$. Das Diphenylchlorstibin bildet weiße Kristalle und schmilzt bei 68°.

Da beide Forscher bei anfänglich gleicher Darstellungsweise in der Verarbeitung des Rohproduktes von einander abweichen, so muß hierin ein Grund für das Zustandekommen der verschiedenen Endprodukte gesucht werden.

Michaelis beobachtete bereits[21], daß selbst vollkommen antimontrichloridfreie Präparate nach der Destillation unter 15 mm Druck jedesmal wieder Antimontrichlorid enthalten. Der Grund hierfür konnte meiner Ansicht nach nur in einer Selbstzersetzung während der Destillation zu suchen sein. Eine Untersuchung darüber, ob die Zusammensetzung der Substanz vor und nach der Antimontrichlorid-

19. B. 44, 2316 (1911).

20. Antimontrichlorid siedet unter 11 mm Druck bei 102°, unter 40 mm Druck bei 127,5°,

21. l. c.

Abspaltung, d. h. vor und nach der Destillation, die gleiche, nämlich die des Diphenylchlorstibins geblieben ist, mußte leider vermißt werden.

Morgan und Micklethwait[22] beobachteten zuerst, daß bei der Einwirkung von Antimontrichlorid auf Triphenylstibin stets sowohl Phenyldichlorstibin als auch Diphenylchlorstibin nebeneinander entstehen, die sie durch Destillation unter vermindertem Druck getrennt haben wollen. Die nach Michaelis[23] hierbei stattfindende Abspaltung von Antimontrichlorid, welche auch neuerdings von P. Carré[24] bestätigt wurde, wird von ihnen nicht erwähnt. Auch sonst konnte ich wegen der auffällig großen Siedepunktsintervalle ($C_6H_5.SbCl_2$ Siede„punkt“ $_{5-7\ mm} = 160-200^0$. $(C_6H_5)_2SbCl$ Siede„punkt“ $_{5-7\ mm} = 200-240^0$) nicht zu der Ueberzeugung gelangen, daß eine Trennung des Gemisches auf diesem Wege erreicht worden ist, was auch Carré ausdrücklich verneint. Analysen werden von Morgan nicht mitgeteilt.

Percy May[25] glaubte den Antimontrichloridgehalt des Destillates (Sdp. $_{25-30\ mm} = 150-190^0$) dadurch erklären zu müssen, daß das Ausschütteln des Rohproduktes mit Salzsäure nicht vollkommen zum Ziele führt. Daß die wahre Ursache in der Selbstzersetzung des Phenyldichlorstibins bei der Destillation zu suchen ist, scheint auch ihm entgangen zu sein. Er beobachtete gleichfalls als Hauptprodukt Phenyldichlorstibin neben wenig Diphenylchlorstibin. Auch bei ihm finden sich keine Analysen.

Um zu einer kritischen Beurteilung dieser widersprechenden Ergebnisse gelangen zu können, habe ich mich bemüht,

22. Soc. 99, 2286 (1911).
23. l. c.
24. Bull. (4) 13, 102—104.
25. Soc. 101, 1033 (1912).

die Versuchsbedingungen sämtlicher Forscher zu verwirklichen.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes[26] nach Hasenbäumer war festzustellen, daß die Menge des durch Ausschütteln mit Salzsäure entfernten Antimonchlorids nicht nach seiner Angabe sehr gering, sondern sehr beträchtlich ist. Da einerseits nahezu die zur Bildung von Phenyldichlorstibin nötigen Mengen angewendet wurden, andererseits nur sehr wenig Triphenylstibin nach der Reaktion festgestellt werden konnte, so ging schon daraus hervor, daß die Umsetzung nicht ausschließlich nach der von Hasenbäumer angegebenen Gleichung:

$$(C_6H_5)_3Sb + 2\,SbCl_3 = 3\,C_6H_5 . SbCl_2$$

verläuft.

Eine Vollanalyse des Destillates vom Sdp. $^{760\ mm}$ 270—300° ergab zwar meistens Werte, die innerhalb der analytischen Fehlergrenzen mit den für $C_6H_5 . SbCl_2$ berechneten übereinstimmten, wodurch die irrtümliche Annahme Hasenbäumers, es liege einheitliches Phenyldichlorstibin vor, erklärlich wird. Doch sind diese Werte rein zufällige. Schüttelt man nämlich das Destillat mit dem doppelten Volumen 15prozentiger Salzsäure aus, so sinkt der Chlorgehalt des Rückstandes beträchtlich.

Vor dem Ausschütteln mit Salzsäure ergaben:

0,3424 g Subst.: 0,3313 g CO_2, 0,0596 g H_2O.
0,6438 g Subst.: 0,3640 g Sb_2O_4.
0,2585 g Subst.: 0,2735 g AgCl.

Für $C_6H_5SbCl_2$ (268,1)
Ber.: C 26,83; H 1,80; Sb 44,97; Cl 26,40.
Gef.: C 26,39; H 1,95; Sb 44,65; Cl 26,17.

---

26. Es kamen in jedem Falle zur Anwendung: 30 g $(C_6H_5)_3Sb$, 40 g $SbCl_3$ und 18 ccm Xylol.

Nach dem Ausschütteln mit Salzsäure und Entfernen der anhaftenden Salzsäure ergaben:

0,4463 g Subst.: 0,3175 g AgCl.
Gef.: Cl 17,60.

Ein Gemisch von molekularen Mengen Phenyldichlorstibin und Diphenylchlorstibin würde 18,44% Chlor enthalten.

Bei Aufarbeitung des Reaktionsproduktes nach Michaelis zeigte das von 180—220° unter 16—18 mm Druck aufgefangene Destillat[27] einen Chlorgehalt von 23,8% (0,4032 g Subst.: 0,3880 g AgCl), welcher nach dem Ausschütteln mit 15 proz. Salzsäure und Entfernen der anhaftenden Salzsäure im Vakuum über Phosphorpentoxyd und Aetzkali auf 19,22% sank (0,4495 g Subst.: 0,3492 g AgCl. Berechnet für $(C_6H_5)_2SbCl$, Cl 11,47%). Da wiederholtes Ausschütteln mit kalter 15 prozentiger Salzsäure den Chlorgehalt nur ganz unerheblich erniedrigte, beigemengtes Antimonchlorid aber, wie festgestellt, sich auf diese Weise leicht und vollständig entfernen läßt, mußte der zu hohe Chlorgehalt einer anderen Beimengung zugeschrieben werden. Wie sämtliche späteren Forscher und auch ich feststellen konnten, besteht sie aus Phenyldichlorstibin, welches in kalter 15 prozentiger Salzsäure unlöslich, in 20 prozentiger heißer Salzsäure jedoch erheblich löslich ist. Hieraus erklärt es sich, daß Michaelis nach dem mehrfachen Schmelzen seines Destillates unter mäßig verdünnter Salzsäure schließlich reines Dichenylchlorstibin, allerdings in sehr schlechter Ausbeute, zurückbehielt.

Um den Zerfall, welcher durch die von Michaelis zuerst beobachtete, nicht näher untersuchte Antimonchlorid-Abspaltung bei jeder Destillation, sowie durch die oben an-

27. Michaelis hat das Destillat bis 230° aufgefangen. Bei meinen Versuchen stieg das Thermometer im Innern niemals über 220°, obwohl die Badtemperatur auf 280° gesteigert wurde.

geführten Chlorbestimmungen angedeutet wird, näher zu untersuchen, habe ich eine Probe des von Antimontrichlorid befreiten Destillates (19,22% Cl) 4 Stunden lang im Kohlensäurestrom auf 200—210° erhitzt[28], aufs neue mit dem 2—3fachen Volumen kalter 15prozentiger Salzsäure ausgeschüttelt und im Vakuum über Phosphorpentoxyd und Aetzkali von Salzsäure befreit. Der Chlorgehalt war auf 13,1% gesunken (0,4294 g Subst.: 0,2275 g AgCl), hatte sich also dem des Diphenylchlorstibins schon beträchtlich genähert (11,47%). In der Tat erstarrte dieses Produkt nach einiger Zeit vollständig und zeigte nach mehrfachem Anreiben mit Petroläther den von Michaelis angegebenen Schmp. 68° (unkorr.).

Um festzustellen, ob die von May[29] unwesentlich abgeänderte Aufarbeitung des Rohproduktes (Ausschütteln mit Salzsäure vor der Destillation und Destillation in Kohlensäure unter vermindertem Druck) irgendwelchen Einfluß auf die Zusammensetzung des Destillates hat, habe ich auch diesen Versuch wiederholt, ohne zu anderen Ergebnissen zu gelangen. Auch eine beträchtliche Erhöhung der Xylolmenge, wie sie Morgan[30] empfiehlt, übt keinen nachweislichen Einfluß aus.

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß sich das durch Einwirkung von Antimontrichlorid auf Triphenylantimon erhaltene Rohprodukt bei jedem Reinigungsversuch durch

28. Hierbei beobachtete ich einmal, daß eine Probe, die durch wochenlanges Stehen im Vakuum über Phosphorpentoxyd und Aetzkali von Wasser und Salzsäure völlig befreit war, unter den angegebenen Bedingungen nur sehr wenig zersetzt wurde. Der Chlorgehalt sank nur von 20,3% auf 18,8%. Es scheint demnach, daß geringe Mengen Salzsäure, die ja fast immer vorhanden sind, äußerst kräftig katalysieren. Vergl. auch Carré, l. c.

29. Soc. **101**, 1034 (1912).

30. Soc. **99**, 2294 (1911).

Destillation verändert, seine ursprüngliche Zusammensetzung, also auch der wahre Reaktionsverlauf auf diese Weise nicht ermittelt werden kann. Die regelmäßig stattfindende Abspaltung von Antimontrichlorid macht es zwar wahrscheinlich, daß die Zersetzung in dem von der Gleichung $2\,C_6H_5 . SbCl_2 = (C_6H_5)_2SbCl + SbCl_3$ angedeuteten Sinne verläuft; ein exakter Schluß auf den Grad der Zersetzung kann jedoch nicht gezogen werden, weil keine Trennungsmethode der Bestandteile außer der Destillation bekannt ist, welche ja immer eine neue Zersetzung bewirkt.

Auch die Ueberführung der Chloride in die entsprechenden Oxyde oder Säuren ermöglicht keine Trennung, da die bisher noch sehr lückenhaften Untersuchungen beweisen, daß genannte Verbindungen in verschieden hydratisierten Formen auftreten, die in ihren Löslichkeiten nicht übereinstimmen[31]. Die indirekte Analyse gestattet gleichfalls keinen Schluß auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte, weil die Anzahl ihrer Bestandteile unbekannt ist.

Um zu positiven Ergebnissen zu gelangen, mußte also ein anderer Weg eingeschlagen werden. Als geeignet erwies sich die Ueberführung der Chloride in die Alkylverbindungen mittels Alkylmagnesiumbromids. Diese Reaktion nimmt gerade bei Antimonverbindungen einen sehr glatten Verlauf; die entstehenden gemischten tertiären Stibine sind sämtlich unter vermindertem Druck in Kohlensäureatmosphäre unzersetzt flüchtig und können so leicht getrennt werden. Da außerdem die Zusammensetzung der sehr geringen, nach zweimaliger Destillation noch verbleibenden Zwischenfraktionen durch Analyse und Dichtebestimmung annähernd ermittelt werden kann, erreicht diese Methode einen erheblichen Grad von Genauigkeit. Eine Verdrängung der vorhandenen Phenylgruppen durch die eintretenden

31. Morgan und Micklethwait, l. c. und eigene Beobachtungen.

Alkylgruppen, wodurch die Methode hinfällig werden würde, findet bei dieser Umsetzung niemals statt[32].

Zur

Aufklärung der Zersetzung des Reaktionsproduktes

wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, die beide das gleiche Ergebnis hatten. Ich beschränke mich daher auf die Wiedergabe einer von ihnen: der Umsetzung der Reaktionsprodukte mit Aethylmagnesiumbromid[33].

Auf Grund der früheren Arbeiten waren als Umsetzungsprodukte zu erwarten: Triäthylstibin, Diäthylphenylstibin, Aethyldiphenylstibin, Triphenylstibin, welche zunächst, soweit unbekannt, rein dargestellt (siehe weiter unten) und durch genaue Bestimmung der Konstanten charakterisiert wurden.

	Sdp. 16—18 mm	D_4^n	n_D	$n_F - n_C$
Triäthylstibin . . .	unter 75°	1.3244(16°)	—	—
Diäthylphenylstibin .	128°	1.3487(24°)	1.5903(21.8°)	0.02373(21.8°)
Aethyldiphenylstibin	190—192°	1.3541(19.5°)	1.6309(20.5°)	0.02732(20.5°)
Triphenylstibin . .	231—232°	1.4998(12°)	—	—

Die Versuche wurden wie folgt angeordnet:

In zwei Druckröhren wurden je 150 g $(C_6H_5)_3Sb$, 195 $SbCl_3$ und 90 ccm Xylol 40 Stunden lang auf 240—245° erhitzt, die vereinigten Reaktionsprodukte zweimal mit dem zwei- bis dreifachen Volumen kalter 15 prozentiger Salzsäure ausgeschüttelt, die filtrierten Lösungen über Chlorcalcium getrocknet und das Xylol unter 16—18 mm Druck abdestilliert

32. Vergl. auch Michaelis und Reese A. 233,56 (1886).

33. Die zweite Versuchsreihe betraf die Umsetzung mit Methylmagnesiumbromid.

(Kolben bis zum Hals in einem höchstens 80° warmen Wasserbade!). Das Xylol darf nicht bei gewöhnlichem Druck entfernt werden, da die erforderliche Temperatur bereits eine Zersetzung der Antimonverbindungen bewirkt.

35 g dickflüssigen Rückstandes wurden abgetrennt und mit Aethylmagnesiumbromid umgesetzt. Vergl. Versuch 1. Der Rest wurde unter 16—18 mm Druck im Kohlensäurestrom destilliert, bis bei 280° Badtemperatur nichts mehr überging. Da der Grad der Zersetzung der Erhitzungsdauer direkt, der Destillationsgeschwindigkeit also umgekehrt proportional ist, wurde zur Erzielung vergleichbarer Ergebnisse die Destillation stets so geleitet, daß in 2 Sekunden etwa drei Tropfen übergingen.

Das Destillat wurde zweimal mit dem 2—3fachen Volumen kalter 15proz. Salzsäure ausgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Hiervon wurden wiederum 25 g mit Aethylmagnesiumbromid umgesetzt — vergl. Versuch 2 — der Rest noch einmal in genau gleicher Weise destilliert. 25 g dieses von Antimontrichlorid befreiten Destillats wurden ebenfalls mit Aethylmagnesiumbromid umgesetzt — vergl. Versuch 3.

Die genannten Proben wurden mit dem fünffachen Volumen absolutem Aether verdünnt und in die Magnesiumverbindung aus der ungefähr gleichen Gewichtsmenge Aethylbromid eingetragen, ½ Std. gekocht und das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt. Die Aetherschicht wurde in Kohlensäure-Atmosphäre unter peinlichem Ausschluß von Luft abgetrennt und der Aether über Chlorcalcium bei gewöhnlichem Druck im Kohlensäurestrom abdestilliert. Der immer unter sorgfältigem Luftausschluß filtrierte Rückstand wurde der Destillation unter 16—18 mm Druck im Kohlensäurestrom unterworfen.

Das oberhalb 125° Uebergehende[34] wurde in Frak-

34. Bis 125° gingen nur wenige Tropfen über. Erhebliche Mengen

tionen von etwa 25° geteilt, welche direkt in Meßgläsern aufgefangen wurden. Die Menge des angewandten Ausgangsmaterials war so bemessen, daß das Gesamtdestillat von 125—225° ungefähr 15 ccm betrug. Bei geringen Abweichungen wurde auf 15 ccm umgerechnet.

Hierbei ergab sich folgendes Bild:

Sdp. 16—18 mm	Versuch I	Versuch II	Versuch III
Fraktion	ccm	ccm	ccm
125—152°	6,2	3,7	2,0
152—175°	3,0	1,9	1,8
175—205°	2,9	7,4	9,1
205—225°	2,9	2,0	2,0

Aus dieser Tabelle geht eine deutliche Verschiebung der Destillatmengen von Versuch I zu Versuch III hervor. Die im Anfang stark überwiegenden, niedrig siedenden Fraktionen vermindern sich stetig zugunsten der höher siedenden. Wie die in den folgenden Zeilen erläuterte Weiterverarbeitung ergab, bestand Fraktion 125—152° zu etwa 95%, Fraktion 152—175° zu etwa 50% aus Diäthyl-phenylstibin. Die übrigen 50% dieser Fraktion, sowie Fraktion 175—205° bestanden aus Aethyldiphenylstibin; die letzte Fraktion 205—225° bestand auch noch zu 50% aus Aethyl-diphenylstibin, die restlichen 50% aus einer

---

Antimontrichlorid, die zur Bildung des niedrig siedenden Triäthylstibins geführt hätten, können also im Ausgangsprodukt nach dem Behandeln mit Salzsäure entgegen den zitierten Beobachtungen nicht vorhanden gewesen sein.

35. Die angegebenen Zahlen sind Volumprozente, die jedoch innerhalb der Versuchsfehlergrenzen mit den Gewichtsprozenten übereinstimmen.

höher siedenden Substanz, die nicht mit Sicherheit als Triphenylstibin identifiziert werden konnte.

Hieraus ergibt sich das prozentuale Verhältnis[35] von Diäthyl-phenylstibin zu Aethyl-diphenylstibin, also auch von ihren Muttersubstanzen Phenyl-dichlorstibin und Diphenyl-chlorstibin wie folgt:

%	Versuch I	Versuch II	Versuch III
$(C_6H_5)_2SbCl$	43	66	79
$C_6H_5SbCl_2$	57	34	21

Beim Destillieren des Einwirkungsproduktes von Antimonchlorid auf Triphenylstibin findet also eine stetige Verschiebung im Mengenverhältnis der beiden vorhandenen Chlorstibine zugunsten des Diphenyl-chlorstibins auf Kosten des Phenyldichlorstibins statt.

Phenyl-dichlor-stibin zerfällt also — analog dem Phosphenylchlorid bei höheren Temperaturen[36] — schon bei seinem Siedepunkte unter vermindertem Druck in Diphenyl-chlorstibin und Antimontrichlorid.

So erklärt sich das Auftreten von Antimontrichlorid nach jeder Destillation, und als einzig reine Substanz kann nur das Endprodukt der Zersetzung Diphenyl-chlorstibin erhalten werden. Daß auch dieses unter den vorliegenden Versuchsbedingungen weiterhin in Antimontrichlorid und Triphenylstibin in erheblichem Maße zerfällt[37], ist ganz unwahrscheinlich, denn auch in den höchst siedenden Fraktionen konnten nennenswerte Mengen Triphenylstibin nicht nachgewiesen werden.

Die Widersprüche der Literatur erklären

36. Broglie, B. 10, 628 (1877); Dörken, B. 21, 1505 (1882).
37. Carré, Bl. (4) 13, 102.

sich also zwanglos allein aus der verschieden langen Dauer des Destillations- und Zersetzungsprozesses.

Dieser kann wohl durch die angeführten Versuche als aufgeklärt betrachtet werden, dagegen nicht

der eigentliche Reaktionsmechanismus.

Es besteht die auffällige Tatsache, daß das ursprüngliche Reaktionsprodukt immer erhebliche Mengen Diphenylchlorstibin trotz des vorhandenen Antimontrichlorid-Ueberschusses enthält, der doch eigentlich in dem von der Gleichung $(C_6H_5)_2SbCl + SbCl_3 = 2\,C_6H_5 . SbCl_2$ angedeuteten Sinne wirken sollte.

Da unter sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen eine Vermehrung des Antimonchlorids um 50% das Mengenverhältnis der gebildeten Chloride nur ganz unbedeutend beeinflußt — vergl. Versuch IV —, eine Steigerung der Reaktionstemperatur auf 250—255° — vergl. Versuch V —, ebenso wie eine Verlängerung der Reaktionsdauer auf 75 Stunden — vergl. Versuch VI — dagegen die Ausbeute des Dichlorids wesentlich auf Kosten des Monochlorids erhöht, so scheint die Reaktion unter den von Hasenbäumer angegebenen, von allen anderen Forschern beobachteten Versuchsbedingungen noch nicht ihr Ende erreicht zu haben.

Sdp. 16–18 mm	Versuch IV	Versuch V	Versuch VI	Versuch VII
Fraktion	ccm	ccm	ccm	ccm
125—152°	6,3	8,2	8,5	7,5
152—175°	3,2	2,5	2,5	2,6
175—205°	2,7	1,9	1,9	3,0
205—225°	2,8	2,1	2,1	1,9

%	Versuch IV	Versuch V	Versuch VI	Versuch VII
$C_6H_5 . SbCl_2$	58	68	70	63
$(C_6H_5)_2SbCl$	42	32	30	37

Versuch IV. 30 g $(C_6H_5)_3Sb$ + 60 g $SbCl_3$ + 18 ccm Xylol 48 Stunden auf 240—245 °.

Versuch V. 30 g $(C_6H_5)_3Sb$ + 40 g $SbCl_3$ + 36 ccm Xylol 48 Stunden auf 250—255 °.

Versuch VI. 30 g $(C_6H_5)_3Sb$ + 40 g $SbCl_3$ + 18 ccm Xylol 75 Stunden auf 240—245 °.

Den untergeordneten Einfluß der Antimontrichlorid-Menge beweist auch Versuch VII, bei welchem 30 g $(C_6H_5)_3Sb$, 60 g $SbCl_3$ und 30 ccm Xylol 60 Stunden auf 245—250 ° erhitzt wurden.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die besten Ausbeuten an Phenyldichlorstibin nicht nach der bisherigen, sondern nach der von mir abgeänderten Vorschrift erhalten werden können.

Für die präparative Darstellung ergeben sich folgende Regeln: Will man Derivate des Phenyldichlorstibins darstellen, die durch Destillation gereinigt werden können wie das Zyklopentamethylenphenyl-stibin, so verwendet man am besten das nach Versuch VI erhaltene Reaktionsprodukt direkt nach Entfernung des Antimontrichlorids und des Xylols. Wenn eine Reinigung des Phenyldichlorstibins vor seiner Verwendung nicht umgangen werden kann, so muß die Destillation möglichst schnell durchgeführt werden. Sie bedingt jedoch, wie gesagt, eine Verschlechterung der Ausbeute, ohne eine vollkommene Trennung der beiden vorhandenen Stibine und damit eine Reindarstellung des Phenyldichlorstibins[38] zu ermöglichen.

---

38. Daß eine andere Reinigungsmetode bisher in der Literatur nicht angegeben ist, ist von entscheidender Bedeutung für die Dar-

Da ich wohl annehmen darf, daß die aus den Rohprodukten von Versuch V oder VI nach einmaliger rascher Destillation und Ausschütteln des Destillats mit kalter 15 prozentiger Salzsäure erhaltenen Präparate den höchsten bisher erreichten Gehalt an Phenyldichlorstibin aufweisen, eine kristallinische Abscheidung von der Zusammensetzung des Phenyldichlorstibins innerhalb von 6 Monaten jedoch nicht beobachtet wurde[39], so dürfte es nicht ausgeschlossen sein, daß die Beobachtungen von Hasenbäumer[40] und Morgan[41] auf einem Irrtum beruhen. Das Phenyldichlorstibin scheint vielmehr analog dem Phenyldichlorarsin bei gewöhnlicher Temperatur flüssig zu sein. Zur Darstellung des Diphenylchlorstibins empfiehlt es sich, die Arbeitsweise von Michaelis[42] einzuhalten, zur Verbesserung der Ausbeute jedoch das Destillat nach dem Ausschütteln mit kalter 15 prozentiger Salzsäure noch 4 Stunden bei gewöhnlichem Druck in Kohlensäureatmosphäre auf 200—210° zu erhitzen und das aufs neue gebildete Antimontrichlorid in der gleichen Weise zu entfernen.

---

stellung der Arsenostibinoverbindungen. In dem unreinen Ausgangsmaterial dürfte der Grund zu suchen sein, daß Ehrlich und Karrer (B. 46, 3568 [1913]) bei der Darstellung des 3-Amino-4-oxy-arsenostibinobenzol-Chlorhydrats „ nur in den wenigsten Fällen einigermaßen stimmende Analysenzahlen“ erhalten konnten.

39. Bereits Günther beobachtete (Inaug.-Diss., Rostok, 1904), daß beim Erhitzen des Gemenges von Antimontrichlorid, Triphenylstibin und Xylol auf 260° ein dickes Oel gebildet wurde, das auch bei sehr niedriger Temperatur nicht erstarrte. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß Günther in diesem Oel sehr hochprozentiges Phenyldichlorstibin in Händen gehabt hat.

40. B. 31, 2911 (1898).

41. Soc. 99, 2295 (1911).

42. B. 44, 2316 (1911).

Auf Grund dieser Beobachtungen dürfte man den Reaktionsmechanismus folgendermaßen erklären müssen:

Von den beiden einfachsten, in Betracht kommenden Umsetzungen

I. $(C_6H_5)_3Sb + SbCl_3 = C_6H_5 . SbCl_2 + (C_6H_5)_2SbCl$

II. $(C_6H_5)_2SbCl + SbCl_3 = 2\,C_6H_5 . SbCl_2$

verläuft die erste, nach der gleichzeitig Phenyldichlorstibin und Diphenylchlorstibin entstehen, unter von Hasenbäumer angegebenen Versuchsbedingungen mit der größten Geschwindigkeit und praktisch bis zu Ende, da unangegriffenes Triphenylstibin nicht mehr in erheblichen Mengen nachgewiesen werden kann. Wäre dieses gleichzeitige Auftreten von Phenyldichlorstibin und Diphenylchlorstibin lediglich eine Folge des Gleichgewichts[43]:

$$2\,C_6H_5 . SbCl_2 \rightleftarrows (C_6H_5)_2SbCl + SbCl_3,$$

so müßte unter sonst gleichbleibenden Bedingungen:

1. eine Vermehrung des Antimontrichlorids eine Vermehrung,
2. eine Steigerung der Temperatur eine Verminderung,
3. eine Verlängerung der Reaktionsdauer keine Veränderung der Ausbeute an Phenyldichlorstibin bewirken.

Für alle 3 Fälle konnte jedoch das Gegenteil nachgewiesen werden. (Versuch IV—VI.)

Dies ist nur dann möglich, wenn unter den Bedingungen von Hasenbäumer Reaktion II ihren Gleichgewichtszustand[44] noch nicht erreicht hat. Denn in diesem Falle müssen Erhöhung der Temperatur und Verlängerung der Versuchsdauer die Umsetzung nach Reaktion II im Sinne

---

43. Morgan, Soc. 99, 2286 (1911).

44. Die Reaktion ist außerdem noch erheblich vom Druck abhängig, in der Art, daß Druckverminderung das Gleichgewicht nach rechts verschiebt.

der Bildung von Phenyldichlorstibin vollständiger gestalten, während eine Vermehrung des Antimontrichlorids nur untergeordnete Bedeutung haben kann. Daß das Gleichgewicht überhaupt experimentell erreichbar ist und präparative Bedeutung hat, muß bezweifelt werden, da sowohl bei weiterer Verlängerung der Reaktionsdauer, als auch besonders bei weiterer Erhöhung der Reaktionstemperatur die sekundären, mit einer vollkommenen Zersetzung der Verbindungen verknüpften Reaktionen so stark in den Vordergrund treten, daß zwar die relative Menge des gebildeten Phenyldichlorstibins noch ansteigt, die absolute Menge aber beträchtlich vermindert wird.

II.

Die Herstellung gemischter Alkyl-Aryl-stibine.

Dimethyl-phenyl-stibin.

$(CH_3)_2Sb.C_6H_5$.

Zur Darstellung des Rohproduktes wurden 30 g Triphenylstibin, 40 g Antimontrichlorid und 25 ccm Xylol 75 Stunden auf 245—248° erhitzt.

25 g des in der oben beschriebenen Weise von überschüssigem Antimontrichlorid und Xylol befreiten Reaktionsgemisches wurden mit dem etwa 5fachen Volumen absoluten Aethers verdünnt und in die Lösung von ungefähr 25 g Methylmagnesiumbromid in 250 g absolutem Aether unter Kühlen und Umschwenken langsam eingetragen. Zur Ver-

vollständigung der mäßig verlaufenden Reaktion wurde $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt.

Nach dem Zersetzen mit Wasser wurde die Aetherlösung in Kohlensäureatmosphäre abgetrennt, der Aether über Chlorcalcium bei gewöhnlichem Druck in Kohlensäure abdestilliert und der unter Luftausschluß filtrierte, ölige Rückstand unter 16—18 mm Druck in Kohlensäure fraktioniert. Die Fraktion 95—130° wurde noch einmal unter gleichen Bedingungen destilliert, wobei fast alles zwischen 110° und 115°, größtenteils schon beim richtigen Sdp. $_{16-18\ mm}$ 112° (unkorr.) überging. Ausbeute an Rohprodukt: 5—6 g.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, raucht schwach an der Luft, oxydiert sich aber besonders in Lösung in kurzer Zeit. Das unverdünnte Stibin bleibt auch bei sehr weit vorgeschrittener Oxydation noch lange Zeit völlig klar, so daß die Darstellung seiner Derivate zu schweren Irrtümern führen kann, wenn hierbei nicht für sorgfältigen Ausschluß von Luft gesorgt wird.

0,4923 g Subst.: 0,7582 g CO_2, 0,2160 g H_2O.
0,3845 g Subst.: 0,2572 g Sb_2O_4.

Für $C_8H_{11}Sb$ (227,3)
Ber.: C 42,24; H 4,88; Sb 52,88.
Gef.: C 42,00; H 4,91; Sb 52,83.

0,6784 g Subst. in 17,6 g Benzol: 0,861° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew.: Ber.: 227,3. Gef.: 228.

$$d_4^{20} = 1.4490 - n_D^{19.5} = 1.5983 - n_F - n_C^{19.5} = 0.02523.$$

Die Darstellung sämtlicher Derivate muß unbedingt unter völligem Luftabschluß bis zur Beendigung der Reaktion geschehen.

Jodmethylat. Beim Vermischen des Stibins mit einem Ueberschuß von Methyljodid begann schon bei Zimmertemperatur nach wenigen Minuten die Abscheidung feiner, weißer Nadeln. Nach kurzem Kochen unter Rückfluß wurde die fast trockene Masse mit Aether angerieben und aus Alkohol, eventuell unter Zusatz von Aether, umkristallisiert. Ausbeute quantitativ. Schneeweiße, feine Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether und Petroläther.

Beim Erhitzen im Kapillarrohr entwichen gegen 235° Joddämpfe; kurz darauf sublimierte die Substanz aus dem Röhrchen.

0,5134 g Subst.: 0,2111 g Sb_2O_4.
0,4998 g Subst.: 0,3170 g AgJ.

Für $C_9H_{14}SbJ$ (369,23)
Ber.: Sb 32,55; J 34,37.
Gef.: Sb 32,44; J 34,28.

Jodäthylat. Beim Erhitzen des Stibins mit überschüssigem Aethyljodid im Rohr auf 100° begann nach einigen Minuten die Abscheidung flimmernder, weißer Nadeln. Nach 5 Stunden wurde, wie beim Jodmethylat beschrieben, aufgearbeitet. Löslichkeiten analog dem Jodmethylat. Beim Erhitzen im Kapillarrohr traten schon gegen 150° Joddämpfe auf; bei 225° sublimierte die Substanz aus dem Röhrchen.

0,0101 g Subst.: 1,1540 g CO_2, 0,3799 g H_2O.
0,4462 g Subst.: 0,2743 g AgJ.

Für $C_{10}H_{16}SbJ$ (383,23)
Ber.: C 31,31; H 4,21; J 33,12.
Gef.: C 31,16; H 4,20; J 33,23.

Chlorid. In die Lösung des Stibins in der 10fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff wurde ½ Stunde trocknes Chlor

eingeleitet. Beim Abdunsten des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur schied sich die Verbindung in langen, farblosen Prismen ab, die mit wenig kaltem Aether angerieben, aus Eisessig umkristallisiert und mit wenig eiskaltem Aether bis zum Verschwinden des Essiggeruchs verrieben wurden. Da das Chlorid in Aether ziemlich löslich ist, wird dieser bei kleinen Mengen zweckmäßig durch Petroläther ersetzt.

Ausbeute fast quantitativ. Schmp. 128° (unkorr.). Leicht löslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

0,2654 g Subst.: 0,3116 g CO_2, 0,0900 g H_2O.
0,4532 g Subst.: 0,2306 g Sb_2O_4.
0,6384 g Subst.: 0,6122 g AgCl.

Für $C_8H_{11}SbCl_2$ (298,81)
Ber.: C 32,19; H 3,72; Sb 40,31; Cl 23,78.
Gef.: C 32,02; H 3,79; Sb 40,18; Cl 23,72.

Bromid. Beim Zugeben einer Lösung von Brom in trocknem Tetrachlorkohlenstoff zu der Lösung des Stibins in Tetrachlorkohlenstoff, bis die Bromfarbe eben beständig bleibt, und Abdunsten des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur kristallisiert das Bromid in dicken, farblosen Tafeln und Prismen, die, wie das Chlorid behandelt, bei 112—113° (unkorr.) schmolzen. Löslichkeiten analog dem Chlorid.

0,6348 g Subst.: 0,5765 g CO_2, 0,1651 g H_2O.
0,5411 g Subst.: 0,2125 g Sb_2O_4.
0,5148 g Subst.: 0,4983 g AgBr.

Für $C_8H_{11}SbBr_2$ (387,13)
Ber.: C 24,80; H 2,86; Sb 31,05; Br 41,29.
Gef.: C 24,76; H 2,91; Sb 31,02; Br 41,19.

Jodid. Beim Eintropfen einer Lösung von Jod in Petroläther in eine solche des Stibins schied sich direkt

das Jodid in flimmernden, blaßgelben Sternchen ab. Man unterbricht zweckmäßig kurz, ehe die Jodfarbe beständig bleibt, engt im Vakuum ein, saugt rasch ab und wäscht mit wenig Aether. Zur Reinigung wurde mit Aether angerieben. Umkristallisieren erwies sich als unnötig und unzweckmäßig, da sich warme Lösungen langsam zersetzten. Fast farbloses Kristallpulver. Schmp. 98,5—99° (unkorr.).

0,6532 g Subst.: 0,2061 g Sb_2O_4.
0,1246 g Subst.: 0,1211 g AgJ.

Für $C_8H_{11}SbJ_2$ (481,13)
Ber.: C 24,99; J 52,76.
Gef.: C 24,92; J 52,54.

Bei Verwendung eines Ueberschusses von Jod erhält man jodreichere, schlecht kristallisierende, dunkel gefärbte Produkte.

Diäthyl-phenyl-stibin.

$(C_2H_5)_2Sb \cdot C_6H_5$.

Die Darstellung geschah vollkommen entsprechend der Methylverbindung.

Die bei der ersten Destillation unter 16—18 mm Druck in Kohlensäure von 125—175° übergehende Fraktion wurde noch einmal unter gleichen Bedingungen destilliert, wobei fast alles zwischen 125—130°, größtenteils schon beim richtigen Sdp. $_{16-18\ mm}$ 128° (unkorr.) überging. Ausbeute an reinem Produkt 6—6,5 g aus 25 g Rohprodukt.

0,3272 g Subst.: 0,5634 g CO_2, 0,1762 g H_2O.
0,4268 g Subst.: 0,2530 g Sb_2O_4.

Für $C_{10}H_{15}Sb$ (255,3)

Ber.: C 47,00; H 5,92; Sb 47,08.

Gef.: C 46,96; H 6,02; Sb 46,81.

0,8216 g Subst. in 17,6 g Benzol: 0,952° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew.: Ber.: 255,3. Gef.: 250.

$$d_4^{24} = 1.3487 - n_D^{21.8} = 1.5903 - n_F - n_C^{21.8} = 0.02373.$$

Farblose Flüssigkeit, raucht stark an der Luft und oxydiert sich unter lebhafter Erwärmung, die aber nur bei feinster Verteilung (auf Filtrierpapier) bisweilen zur Entflammung führt.

Die Darstellung der Derivate muß unbedingt unter völligem Luftabschluß geschehen.

Jodmethylat. Beim Kochen der Komponenten unter Rückfluß erfolgte die Vereinigung nur sehr langsam. Beim Erhitzen im Rohre auf 100° war die Reaktion in 2 Stunden vollständig. Aufarbeitung genau wie bei der Verbindung des Dimethylphenylstibins.

Schöne, weiße Nadeln aus Alkohol. Ausbeute quantitativ. Sublimierten nach vorhergegangener Jodabspaltung oberhalb 225°, ohne zu schmelzen, aus dem Röhrchen.

Löslichkeit völlig analog der Verbindung des Dimethylphenylstibins.

0,4528 g Subst.: 0,2703 g AgJ.

Für $C_{11}H_{18}SbJ$ (397,2)

Ber.: J 31,95.

Gef.: J 32,27.

Aethyljodid wurde bei 5stündigem Erhitzen auf 100° nicht addiert.

Die Halogen-Additionsprodukte wurden genau wie die des Dimethylphenylstibins dargestellt. Soweit sie ölig waren, wurden sie vor der Analyse im Vakuum über Phosphorpentoxyd 10 Stunden auf 60° erhitzt.

Chlorid. Farbloses Oel. Nicht unzersetzt flüchtig.

0,2995 g Subst.: 0,1391 g Sb_2O_4.
0,5167 g Subst.: 0,4534 g AgCl.

Für $C_{10}H_{15}SbCl_2$ (362,2)
Ber.: Sb 36,85; Cl 21,74.
Gef.: Sb 36,68; Cl 21,71.

Bromid. Farbloses Oel. Nicht unzersetzt flüchtig.

0,6015 g Subst.: 0,5421 g AgBr.

Für $C_{10}H_{15}SbBr_2$ (415,2)
Ber.: Br 38,50.
Gef.: Br 38,35.

Jodid. Blaßgelbe, hexagonale Blättchen aus Benzol, lange Prismen aus Aether beim Abdunsten. Schmp. 88,5 bis 89° (unkorr.).

0,6454 g Subst.: 0,5532 g CO_2, 0,1760 g H_2O.
0,2562 g Subst.: 0,2348 g AgJ.

Für $C_{10}H_{15}SbJ_2$ (509,1)
Ber.: C 23,74; H 2,96; J 49,85.
Gef.: C 23,37; H 3,05; J 49,54.

Methyl-diphenyl-stibin.

$CH_3 . Sb(C_6H_5)_2$.

25 g wie oben beschrieben, oder auch nach Letter-

m a n n[45] dargestelltes Diphenylchlorstibin wurden in 100 g absolutem Aether gelöst und in die Lösung von 15 g Methylmagnesiumbromid in 250 g Aether eingegossen. Zur Vervollständigung der mäßig verlaufenden Reaktion wurde $^1/_2$ Stunde gekocht, mit Wasser zersetzt, der Aether in Kohlensäureatmosphäre abgetrennt, über Chlorcalcium abdestilliert und der immer unter Luftabschluß filtrierte Rückstand unter 16—18 mm Druck in Kohlensäure destilliert. Das von 160—190° Uebergehende wurde noch einmal in gleicher Weise destilliert. Die Fraktion Sdp. $_{16-18\ mm}$ 172 bis 180° bestand aus reinem Methyldiphenylstibin, das bei nochmaliger Destillation größtenteils den Sdp. $_{16-18\ mm}$ 174—177° (unkorr.) zeigte. Ausbeute: 10—11 g.

Farbloses, ziemlich dickflüssiges Oel. Addierte bei 10stündigem Erhitzen auf 100° kein Methyljodid oder Aethyljodid. Rauchte nicht an der Luft, oxydierte sich aber lebhaft. Unverdünntes Stibin blieb auch bei weit fortgeschrittener Oxydation völlig klar. Wird eine solche Substanz zur Darstellung der Derivate benutzt, so sind Irrtümer unvermeidlich.

0,2998 g Subst.: 0,5918 g CO_2, 0,1243 g H_2O.
0,7442 g Subst.: 0,3911 g Sb_2O_4.

Für $C_{13}H_{13}Sb$ (289,3)
Ber.: C 53,92; H 4,53; Sb 41,55.
Gef.: C 53,84; H 4,64; Sb 41,50.

0,5248 g Subst. in 17,6 g Benzol: 0,538° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew.: Ber.: 289. Gef.: 283.

$$\overset{20}{d}_4 = 1.2134. - n_D^{20} = 1.6021. - n_F^{20} - n_C^{20} = 0.02399.$$

45. Inaug.-Dissert., Rostock, 1911.

Die Halogenadditionsprodukte wurden genau wie die des Dimethylphenylstibins, selbstverständlich unter Luftabschluß, dargestellt.

Chlorid. Derbe, farblose Prismen aus Tetrachlorkohlenstoff. Aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 144° (unkorr.).

0,3884 g Subst.: 0,1644 g Sb_2O_4.
0,3793 g Subst.: 0,3011 g AgCl.

Für $C_{13}H_{13}SbCl_2$ (360,2)
Ber.: Sb 33,37; Cl 19,69.
Gef.: Sb 33,43; Cl 19,64.

Bromid. Derbe, farblose Prismen aus Tetrachlorkohlenstoff. Nach dem Anreiben mit Aether Schmp. 148° (unkorr.). Nach dem Umkristallisieren aus Eiessig Schmp. 148° (unkorr.). Nach erneutem Umkristallisieren aus Aether Schmp. 148° (unkorr.).

0,4422 g Subst.: 0,5613 g CO_2, 0,1160 g H_2O.
0,3068 g Subst.: 0,2562 g AgBr.
0,6438 g Subst.: 0,2166 g Sb_2O_4.

Für $C_{13}H_{13}SbBr_2$ (449,1)
Ber.: C 34,74; H 2,91; Sb 26,76; Br 35,59.
Gef.: C 34,62; H 2,94; Sb 26,57; Br 35,54.

Die Angabe Lettermanns[46] Schmp. 200°, die schon aus systematischen Gründen wenig wahrscheinlich ist, muß auf einem Irrtum beruhen, der verständlich ist, da Lettermann sein Methyldiphenylstibin nicht gereinigt und bei der Darstellung nicht für Luftausschluß gesorgt hat. — Als ich genau nach Lettermanns Vorschrift verfuhr, war das Stibin nach dem Entfernen des Aethers im Vakuumexsikkator bereits so weitgehend oxydiert, daß weder das normale

46. Inaug.-Dissert., Rostock, 1911.

Bromid daraus dargestellt, noch durch Destillation unter vermindertem Druck in Kohlensäure nennenswerte Mengen reines Stibin herausgearbeitet werden konnten.

Aethyl-diphenyl-stibin.

$C_2H_5 . Sb(C_6H_5)_2$.

Die Darstellung geschah völlig analog der Methylverbindung. Das bei der ersten Destillation unter 16—18 mm Druck in Kohlensäureatmosphäre von 175—205° Uebergehende lieferte beim nochmaligen Fraktionieren unter gleichen Bedingungen 10—11 g reines, von 186—196° übergehendes Aethyldiphenylstibin, das bei erneuter Destillation größtenteils den Sdp. $_{16-18\ mm}$ 190—192° (unkorr.) zeigte.

Farbloses, dickflüssiges Oel. Addierte bei 10stündigem Erhitzen auf 100° kein Methyljodid oder Aethyljodid. Rauchte kaum an der Luft, oxydierte sich jedoch lebhaft. Ueber das Verhalten des unverdünnten Stibins, sowie über die Darstellung der Derivate gilt das bei der Methylverbindung Gesagte.

0,5364 g Subst.: 1,0840 g CO_2, 0,2392 g H_2O.
0,4518 g Subst.: 0,2259 g Sb_2O_4.

Für $C_{14}H_{15}Sb$ (303,3)
Ber.: C 55,39; H 4,98; Sb 39,63.
Gef.: C 55,12; H 4,99; Sb 39,49.

0,5476 g Subst. in 17,6 g Benzol: 0,546° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew.: Ber.: 303. Gef.: 291.

$$d_4^{19.5} = 1{,}3541 - n_D^{20.5} = 1.6309. - n_F - n_C^{20.5} = 0.02732.$$

Chlorid. Derbe, farblose Platten aus Tetrachlorkohlenstoff. Aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 163—164° (unkorr.).

0,4472 g Subst.: 0,7322 g CO_2, 0,1645 g H_2O.
0,2694 g Subst.: 0,1092 g Sb_2O_4;
0,2284 g Subst.: 0,0925 g Sb_2O_4.
0,4240 g Subst.: 0,3180 g AgCl.
0,3679 g Subst.: 0,2816 g AgCl.

Für $C_{14}H_{15}SbCl_2$ (374,2)
Ber.: C 44,90; H 4,04; Sb 32,12; Cl 18,95.
Gef.: C 44,65; H 4,11; Sb 32,01, Cl 18,55,
31,98; 18,94.

Bromid. Monokline Tafeln aus Tetrachlorkohlenstoff. Aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 158° (unkorr.).

0,7001 g Subst.: 0,9285 g CO_2, 0,2062 g H_2O.
0,4480 g Subst.: 0,1467 g Sb_2O_4.
0,4375 g Subst.: 0,3563 g AgBr.

Für $C_{14}H_{15}SbBr_2$ (463,16)
Ber.: C 36,27; H 3,27; Sb 25,95; Br 34,51.
Gef.: C 36,17; H 3,30; Sb 25,86; Br 34,66.

Zusammenfassung.

Die merkwürdig geringe Anzahl der bisher bekannten „Hetero-Atome" veranlaßte mich, noch andere Elemente auf ihre diesbezüglichen Fähigkeiten zu prüfen. Die zu erwartenden Körper versprachen in valenzchemischer und spannungstheoretischer Hinsicht wertvolle Aufschlüsse zu geben. Dieser und jener von ihnen konnte auch auf physiologischem Gebiete von Wichtigkeit sein.

Es gelang die Synthese 6gliedriger Ringsysteme, die außer einem reinen Kohlenstoffskelett je eines der Atome P, As, Sb, Bi, Si, Sn enthalten.

Die neuen Körper und ihre Eigenschaften wurden gründlich untersucht, ihre Konstitution durch chemische und physikalische Methoden bewiesen.

Erhebliche Unstimmigkeiten in den Literaturangaben über die zur Ringdarstellung benötigten organischen Antimonhalogenide zwangen mich, eine genaue diesbezügliche Untersuchung vorzunehmen, durch welche die tatsächlichen Reaktionsmechanismen von Bildung und Zerfall dieser Substanzen klargelegt und die Vorschriften für ihre Darstellung ergänzt bezw. erneuert wurden.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Charlottenburg in der Zeit vom Sommer 1914 bis Herbst 1915 ausgeführt.

Meinem Lehrer und Berater, dem Privatdozenten Herrn Dr. G. Grüttner, für Rat und Tat herzlichsten Dank!

Auch meinem hochverehrten Chef, Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. K. A. Hofmann, bin ich für sein reges Interesse, das mir so viele gute Lehren brachte, zu verbindlichstem Dank verpflichtet.

Lebenslauf

Ich, Maximilian Wiernik, wurde am 3. Januar 1895 zu Magdeburg geboren als zweiter Sohn des damaligen Fabrikdirektors Dr. Joachim Wiernik und seiner Ehefrau Rudolfine, geb. Straus. Meine Schulbildung genoß ich bis zum Einjährigen auf dem Halleschen Stadtgymnasium, von da bis zur Reifeprüfung auf dem Kgl. Prinz Heinrichs-Gymnasium zu Berlin-Schöneberg. Ostern 1913 ließ ich mich an der Kgl. Technischen Hochschule in Charlottenburg als Studierender in der Abteilung für Chemie und Hüttenkunde immatrikulieren und bestand im Wintersemester 1914 das Verbandsexamen. Vom Wintersemester 1914 bis zu meiner Einberufung zum Heeresdienst im September 1915 war ich Honorarassistent im anorganischen Laboratorium des Herrn Geh. Regierungsrats Prof. Dr. K. A. Hofmann, Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Uebungen der Herren: Dolezalek, Grunmach, Häntschel, Hirschwald, Hofmann, Kurlbaum; Liebermann; Miethe, Pilger, Pschorr, Riehl, Schuberg, Stumpf, Witt. Ihnen allen meinen herzlichen Dank!

Die Promotionsprüfung bestand ich am 18. Mai 1918.